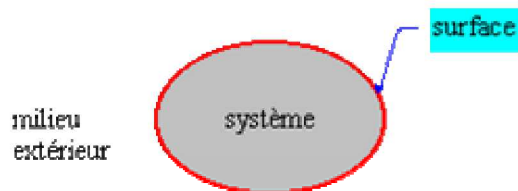


Chapitre 2

Expression du travail. Notions de réversibilité. Gaz parfait.

1. Définition d'un système

Un système macroscopique est une portion de l'Univers délimitée par une enveloppe (surface) réelle ou fictive.



Un système est dit :

- Fermé s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système.
- Ouvert s'il échange de la matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système.
- Isolé s'il n'échange ni énergie (travail, chaleur, ...) ni matière avec le milieu extérieur ou avec un autre système.

Remarque : un système fermé peut être isolé ou non.

2. Variables d'état

On peut décrire l'état d'un système macroscopique par des grandeurs physiques mesurables, telles que la température (T), la pression (P) ou le volume (V). Si l'on veut décrire plus précisément le système, on peut lui associer d'autres variables, comme la densité, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation ...

Toutes ces variables, dites variables d'état, peuvent être classées en deux groupes : les variables **extensives** qui dépendent de la taille du système (volume, masse, etc.) et les variables **intensives** qui n'en dépendent pas (température, pression, etc.).

Prenons deux morceaux de fer ayant même forme et même masse à $\theta = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Si on les réunit, on obtient un bloc de fer dont la masse et le volume ont doublé, mais la température θ est toujours la même.

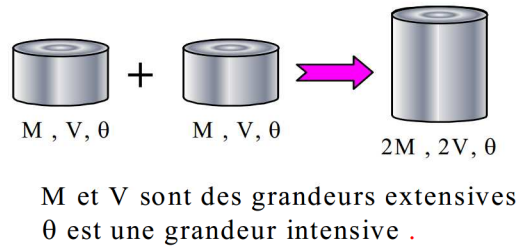


Figure 2.1

3. Travail mécanique effectué par une force de pression

Soit un gaz enfermé dans un cylindre par un piston, si on le comprime sous l'action d'une force extérieure F_e , le travail reçu par le système au cours d'un déplacement dx , infiniment petit est : $\delta W = F_e \cdot dx$.

Dans le cas d'une compression par exemple, la variation de volume engendrée par le déplacement du piston est négative : $dV = -S dx$ où S est l'aire de la section du piston. $dx = -dV / S$

$$\delta W = -F_e \cdot \frac{dV}{S} = -\left(\frac{F_e}{S}\right) dV = -P_e dV \text{ où } P_e = F_e/S \text{ est la pression exercée par la force } F_e.$$

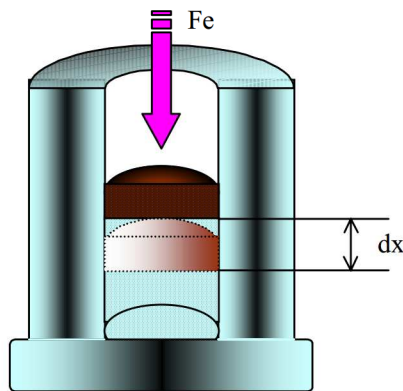


Figure 2.2

$$\delta W = -P_e \cdot dV$$

Convention de signe :

$\delta W > 0$ si le travail est reçu par le système ($dV < 0$, compression)

$\delta W < 0$ si le travail est perdu (ou cédé) par le système ($dV > 0$, détente)



Certaines transformations sont réversibles, d'autres sont en revanche irréversibles.

4. Transformations réversibles

Pour effectuer une transformation réversible, on part d'un état d'équilibre stable A et arrive à un autre état d'équilibre B en passant successivement par une infinité d'états d'équilibres stables.

Ceci peut être schématisé par une masse de gaz enfermée dans un cylindre obturé par un piston et subissant une succession de transformations élémentaires, en l'absence de tout frottement.

Si l'on change le sens de ces actions, le système évolue en sens inverse et on peut revenir de l'état B à l'état A en repassant successivement par les mêmes états d'équilibres

Tous les états successifs sont des états d'équilibre donc à tout instant d'une transformation réversible (où quasi-statique), la pression extérieure P_e reste égale à la pression intérieure P du gaz. ($P_e = P$). L'expression du travail des forces extérieures lors d'une telle transformation devient alors :

$$\delta W_{\text{r\acute{e}v}} = -P.dV$$

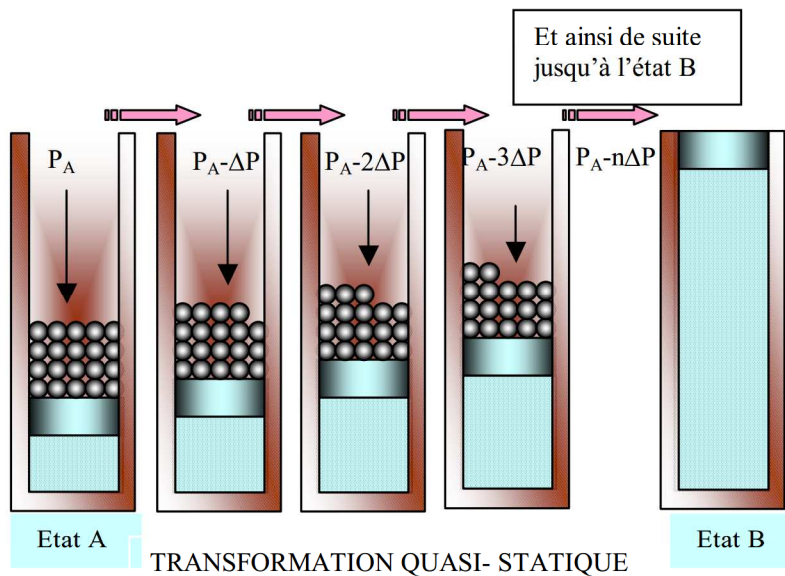


Figure 2.3

5. Transformations irréversibles

Une transformation est dite irréversible quand, elle s'effectue rapidement (ou spontanément). Donc sa vitesse est très grande, et les frottements peuvent être importants ; il en résulte alors des pertes d'énergie.

Par exemple au cours d'une détente irréversible d'un gaz enfermé dans un cylindre, la transformation est tellement rapide que la pression intérieure du gaz n'arrive pas à s'égaliser avec la pression extérieure qui est généralement constante lors du passage de l'état A à l'état B. Dans ces conditions, l'expression du travail devient :

$$\delta W_{irr.} = -P_e.dV \text{ avec } P_e = c^{te}, \Rightarrow W_{irr.} = \int_{V_A}^{V_B} -P_e.dV = -P_e(V_B - V_A).$$

6. Propriétés des gaz réels

L'étude expérimentale d'un système gazeux montre que le produit $P(V/n)$ tend vers une limite finie non nulle lorsque la pression P tend vers zéro ; la température étant fixée à une valeur (θ_1) . Cette limite $Y(\theta)$ ne dépend pas de la nature du gaz, elle est par contre une fonction linéaire croissante de la température (θ) .

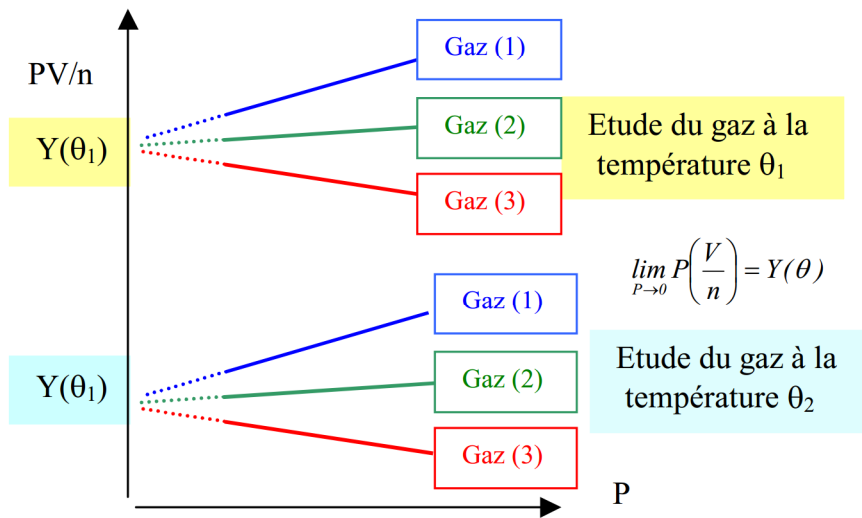


Figure 2.4

7. Echelle absolue des températures

$Y(\theta) = \lim_{P \rightarrow 0} P \left(\frac{V}{n} \right)$ est une fonction linéaire croissante de la température (θ) exprimée en °C.

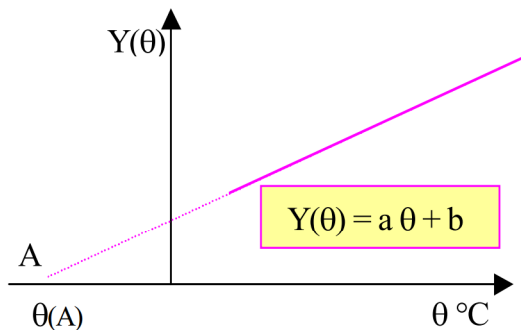


Figure 2.5

Les coordonnées du point A sont :

- $\theta(A)$ température du zéro absolue (°C)

- $Y(\theta(A)) = a \theta(A) + b = 0$; d'où $\theta(A) = -\frac{b}{a}$, ce rapport est une grandeur intensive qui représente la température limite lorsque $Y(\theta)$ devient nulle.

Si on effectue un changement d'origine de l'axe des températures (θ en $^{\circ}\text{C}$), on définit une nouvelle échelle de température. Pour cela on pose :

$T = \theta + (b/a)$. La valeur de (b/a) est : 273,15, donc :

$$T = \theta + 273,15$$

T température absolue en Kelvin (K)

θ température en $^{\circ}\text{C}$

Le zéro absolu correspond donc à $-273,15$ $^{\circ}\text{C}$. Remarquons que l'intervalle entre deux températures s'exprime par le même nombre dans les deux échelles ΔT (K) = $\Delta \theta$ ($^{\circ}\text{C}$).

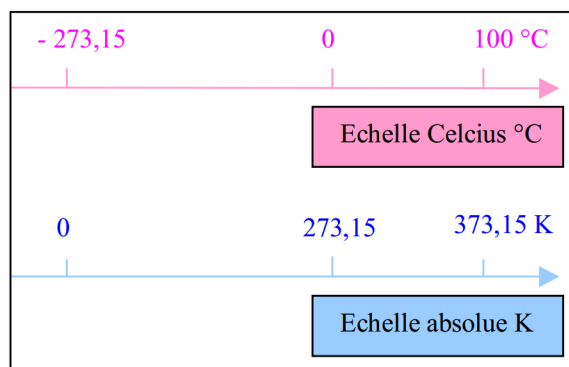


Figure 2.6

8. Modèle du gaz parfait

8.1 Constante du gaz parfait

Si on exprime la température en Kelvin (K) on aura :

$$Y(T) = a (T-273,15) + b = aT ;$$

$Y(T)$ est indépendant de la nature du gaz donc le coefficient (a) est une constante universelle que l'on note (R) et appelée constante des gaz parfaits. La valeur de R est donnée ci-dessous dans différents systèmes d'unités :

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad ; \quad R = 1,987 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad ; \quad R = 0,082 \text{ l.atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

8.2 Equation d'état d'un gaz parfait

Il s'agit d'un modèle dans lequel on néglige les interactions moléculaires du gaz, à l'exception des collisions entre les molécules, et dont le volume propre est négligeable devant le volume du récipient. Lorsqu'un gaz est à faible pression, les interactions entre ses molécules sont faibles. Ainsi, les propriétés d'un gaz réel à basse pression se rapprochent de celles d'un gaz parfait. On peut alors décrire le comportement du gaz par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = n R T$$

n : nombre de moles de gaz

P : pression du gaz

R : constante des gaz parfaits

V : volume occupé par les n moles

T : température absolue du gaz

Cette équation montre que :

à température constante, le volume d'un gaz est inversement proportionnel à sa pression (loi de Boyle-Mariotte) $PV = \text{constante}$;

à pression constante, le volume est proportionnel à la température absolue du gaz (loi de Gay-Lussac) $V/T = \text{constante}$;

à volume constant, la pression du gaz est proportionnelle à sa température absolue (loi de Charles) $P/T = \text{constante}$.

9. Equation d'état de Van Der Waals

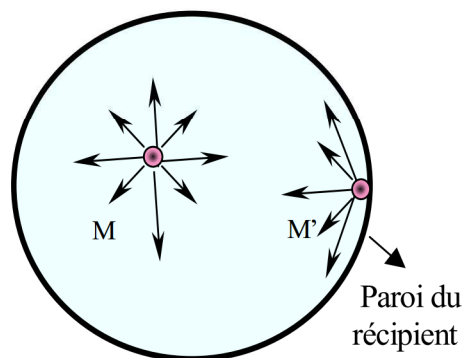
L'équation d'état des gaz parfaits devient très approximative à pression élevée. Elle doit être rectifiée pour prendre en considération les forces attractives ou répulsives et tenir compte du volume propre des molécules.

Considérons une molécule M au sein du gaz ; elle est sollicitée par les molécules voisines par des forces qui s'annulent en moyenne. Une autre molécule très proche de la paroi sera soumise à des forces admettant une résultante normale à cette paroi et dirigée vers le gaz si les forces sont en moyenne attractives.

Donc le gaz exerce sur la paroi une pression moins grande que le gaz parfait qui lui est associé.

L'écart entre la pression qui serait exercée par le gaz parfait et la pression P exercée par le gaz réellement est appelée pression interne. Elle est notée ϖ : $P_{\text{gaz parfait}} - P = \varpi$

D'autre part, si on tient compte du volume propre des molécules, le volume dont dispose les molécules pour se déplacer est inférieur au volume du récipient.



L'équation des gaz parfaits est rectifiée en prenant pour pression : $(P_{\text{gaz parfait}} + \varpi)$ et pour le volume :

$$(V_{\text{réceptier}} - V_{\text{molécules}}) = (V_{\text{gaz parfait}} - b)$$

Pour une mole de gaz, l'équation corrigée devient :

$$(P + \varpi)(V - b) = RT$$

La pression interne diminue lorsque le volume augmente ; en effet les forces attractives diminuent puisque les distances mutuelles augmentent. La pression interne ϖ est donc inversement proportionnelle V^2 ; $\varpi = \frac{a}{V^2}$. L'équation de Van Der Waals s'écrit donc :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

a et b sont des constantes relatives à 1 mole. Leurs valeurs dépendent de la nature du gaz. $a = 0,36 \text{ Nm}^4$ et $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ pour le CO_2 .

Pour un nombre de moles n, l'équation de Van Der Waals devient :

$$\left(P + \frac{na}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

10. Représentation des différentes transformations de gaz parfait

Une transformation isotherme d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à température constante $T = C^{\text{te}}$. Elle est représentée par :

une droite horizontale en coordonnées d'Amagat (PV, P)

une hyperbole en coordonnées de Clapeyron (P, V)

Une transformation isobare d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à pression constante $P = C^{\text{te}}$. Elle est représentée par :

une droite verticale en coordonnées d'Amagat (PV, P)

une horizontale en coordonnées de Clapeyron (P, V)

Une transformation isochore d'un gaz parfait est une évolution qui se fait à volume constant $V = C^{\text{te}}$. Elle est représentée :

une droite passant par l'origine et dont la pente est égale à V_0 ($V_0 = C^{\text{te}}$) en coordonnées d'Amagat (PV, P)

une droite verticale en coordonnées de Clapeyron (P, V).

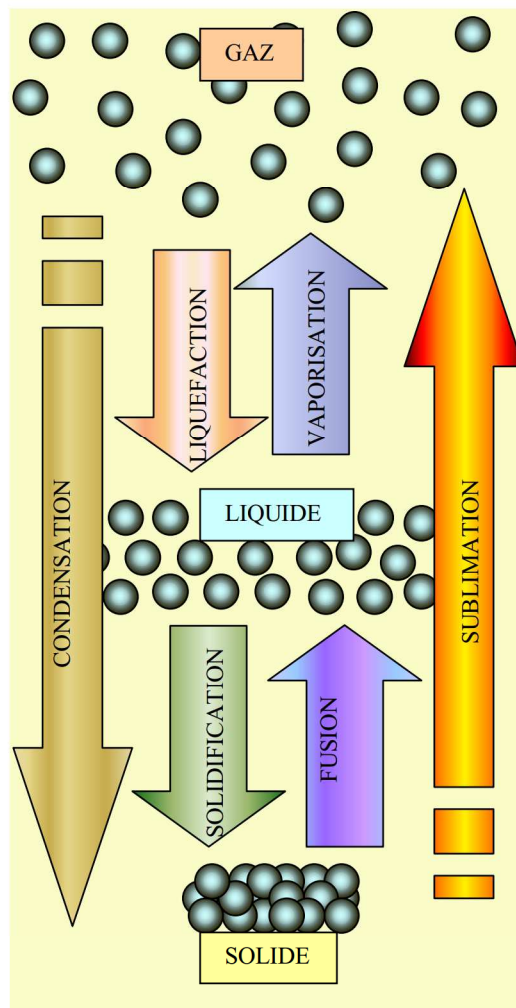
Une transformation est dite adiabatique réversible lorsque l'évolution se fait sans qu'il y ait échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur ($\delta Q = 0$). La représentation de cette transformation dans les différents repères sera étudié dans la suite.

11. Changement de phase des corps purs

La figure (2.7) et le tableau (2.1) schématisent les diverses transitions entre les trois phases : solide, liquide et gazeuse.

Changement de phase	Nom	Exemple
Sol. → Liq.	Fusion	Fusion glace.
Sol. → Gaz	Sublimation	Sublimation de CO_2 sol.
Liq. → Sol.	Solidification	Solidification de H_2O
Liq. → Gaz	Vaporisation	Vaporisation de H_2O
Gaz → Sol.	Condensation	Neige
Gaz → Liq.	Liquéfaction	Rosé

Tableau 2.1



12. Définition de la fraction molaire

On appelle fraction molaire (x_i) du constituant (i) d'un mélange de gaz, la quantité :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

n_i : nombre de moles du constituant (i) dans le mélange.

$n_T = \sum n_i$: nombre total de moles gazeuses dans le mélange

x_i : fraction molaire de (i). C'est un nombre sans dimensions compris entre 0 et 1.

13. Définition de la Pression partielle

On appelle pression partielle (P_i) du constituant (i) d'un mélange de gaz, la pression qu'aurait ce constituant s'il occupait tout le volume V seul. $P_i V = n_i RT$

En divisant l'expression précédente par $\sum n_i$, il vient : $P_i (V / \sum n_i) = (n_i / \sum n_i) RT$ et compte tenu que : $V / \sum n_i = RT / P$ on aura :

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P = x_i P$$

P: pression totale dans le mélange gazeux.

x_i : fraction molaire de (i) dans le mélange.

P_i : pression partielle du constituant (i) dans le mélange. $0 \leq P_i \leq P$