

1 – ÉTATS DE LA MATIÈRE

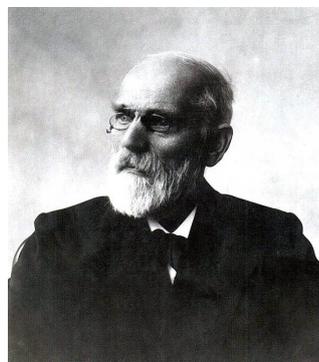
L'ÉTUDE DES ÉTATS DE MATIÈRE a débuté de façon sérieuse avec les travaux sur le comportement thermoélastique des gaz, c'est-à-dire de la relation entre les propriétés mécaniques des gaz et leur température. Malgré des instruments peu précis, une loi générale du comportement des gaz à basse pression a pu être établie au début du 19^e siècle. Une des implications de cette loi est l'existence des atomes, énoncée par Amedeo AVOGADRO; il faudra néanmoins attendre la deuxième moitié du 19^e siècle pour que ce concept soit presque universellement admis. L'interprétation du comportement des gaz a également été l'origine des travaux sur les interactions entre particules, qui ont conduit à la découverte des interactions de faible énergie, dites interactions de VAN DER WAALS, dont l'importance dans les systèmes moléculaires, gazeux ou non, est fondamentale.

Parallèlement à l'étude des gaz, les premières théories des cristaux ont été proposées par l'Abbé HAÛY et Jean-Baptiste ROMÉ DE L'ISLE, qui ont imaginé les structures des cristaux à l'échelle atomique à partir de leur forme macroscopique. La cristallographie, issue de leurs travaux, s'est développée jusqu'à aujourd'hui, où elle garde une importance considérable; c'est par exemple à partir de cristaux d'une protéine qu'on en détermine la géométrie tridimensionnelle. L'avènement des techniques de microscopie à champ proche permet désormais de quasiment « voir » l'arrangement des atomes à la surface d'un cristal.

L'étude des liquides est nettement plus difficile que celle des gaz du fait de leur faible compressibilité, impossible à mesurer au 19^e siècle, et que celle des solides du fait de leur état désordonné. Elle n'a été possible au niveau moléculaire que depuis le milieu du 20^e siècle.



René-Just HAÛY (1743 - 1822)
minéralogiste français



Johannes Diderik VAN DER WAALS (1837 - 1923)
physicien néerlandais

Plan du chapitre

1 États physiques de la matière	3
1.1 Phases physiques	3
1.2 Solides, liquides et gaz	4
1.3 Classification des états de la matière	6
2 Description thermodynamique d'un système	7
2.1 Système thermodynamique	7
2.2 Paramètres d'état	8
2.3 Équations d'état, variance	9
2.4 Force pressante, pression	9
2.5 Température	12
3 Modèle du gaz parfait	14
3.1 Équation d'état des gaz parfaits	14
3.2 Interprétation à l'échelle moléculaire	20
3.3 Énergie interne d'un gaz parfait	20
4 Modèle de l'état condensé	22
4.1 Description thermodynamique de l'état condensé	22
4.2 Énergie interne d'une phase condensée	23

Programme officiel – Premier semestre – **Thème E – énergie : conversion et transfert**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
E.1. Description microscopique et macroscopique d'un système Caractérisation d'un système thermodynamique. Système thermodynamique. Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique. État d'équilibre thermodynamique.	Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique d'un système thermodynamique. Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. Associer qualitativement la température et la pression aux propriétés physiques du système à l'échelle microscopique.
Gaz parfait Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température, pression. Équation d'état du gaz parfait. Énergie interne du gaz parfait. Extensivité de l'énergie interne. Capacité thermique à volume constant d'un gaz considéré comme parfait.	Exploiter l'équation d'état pour décrire le comportement du gaz. Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait, l'expression de la capacité thermique étant fournie.
Phase condensée indilatable incompressible Modèle de la phase condensée indilatable incompressible. Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée indilatable et incompressible.	Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible en fonction de sa température.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 États physiques de la matière

1.1 Phases physiques

On appelle **phase physique** un volume de matière (corps pur ou mélange) dont **toutes** les propriétés physiques et chimiques varient continument (ou éventuellement ne varient pas) en son sein.

Si un système thermodynamique est constitué d'une unique phase, on parle de **système homogène**. Dans le cas où plusieurs phases coexistent, le système est **hétérogène**.

Un système gazeux est toujours homogène; en effet, à l'état gazeux, les molécules se mélangent toujours. Si on parcourt un mélange gazeux de O_2 et N_2 d'un bord à l'autre, on n'observe pas de variation de pression, ni de masse volumique, ni de température. Un mélange gazeux constitue toujours une unique phase physique.

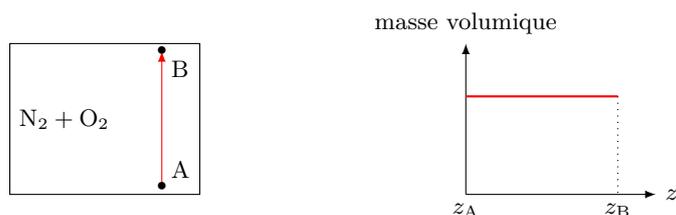


FIGURE 1 – Système gazeux monophasique.

Un mélange liquide peut être homogène. C'est le cas d'un mélange liquide d'eau et d'éthanol constitué une phase physique : sa température n'y varie pas, la pression varie continument avec la profondeur, la masse volumique est constante.

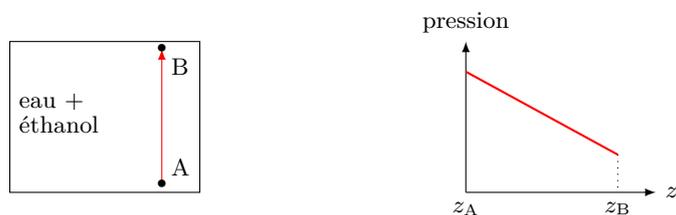


FIGURE 2 – Système liquide monophasique.

Un mélange liquide peut être hétérogène, comme dans le cas de l'eau et de l'heptane; les deux liquides sont dits **non miscibles**. Par exemple, la masse volumique présente une discontinuité au passage de l'interface entre les deux liquides.

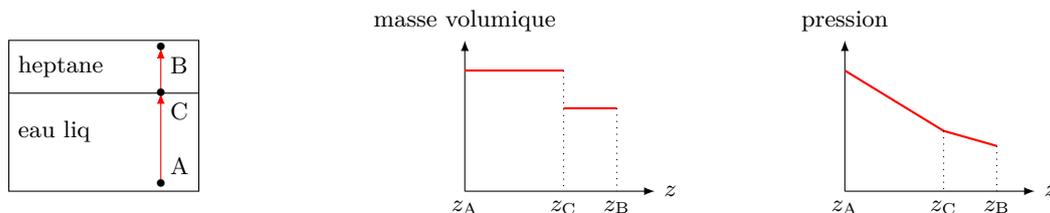


FIGURE 3 – Système liquide diphasique.

À noter que, d'une phase à l'autre, toutes les propriétés ne présentent pas nécessairement de discontinuité. Ainsi, pour deux liquides non miscibles comme l'eau et l'heptane, il y a continuité de la pression à l'interface, mais discontinuité de la masse volumique.

Un système constitué d'un corps pur peut être hétérogène. Dans le cas de l'eau liquide surmontée de glace, la masse volumique présente donc une discontinuité à l'interface liquide-solide.

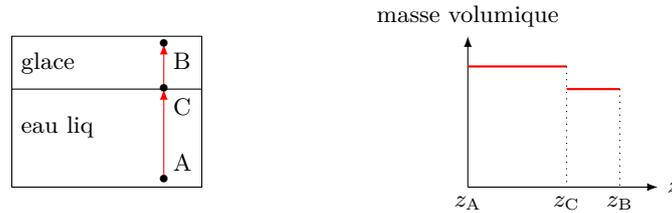


FIGURE 4 – Coexistence de deux phases de l'eau.

Un mélange solide est généralement hétérogène. C'est le cas des roches, qui comportent usuellement plusieurs minéraux répartis dans plusieurs phases. Le granit par exemple comporte des domaines de quartz, de feldspath et de mica, qui constituent autant de phases solides. Il existe des mélanges solides homogènes, en particulier les alliages métalliques comme le bronze (mélange de cuivre et d'étain) ou le laiton (mélange de cuivre et de zinc).

1.2 Solides, liquides et gaz

Dans une phase, un composé ou un mélange se trouve dans un certain **état physique**, dont les plus usuels, dans les conditions qui règnent à la surface de la Terre, sont l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux¹.

1.2.1 État solide

L'état solide est un empilement d'entités (atomes, ions ou molécules neutres) au contact les unes des autres, et dans lequel les positions moyennes sont inchangées au cours du temps. Deux entités voisines à une date t_1 (par exemple deux atomes de fer dans un cristal de fer) seront encore voisines à une date t_2 ultérieure. Les atomes au sein du solide sont donc animés de mouvements de vibration autour de positions moyennes, mais n'ont pas de mouvement de translation les uns par rapport aux autres. Du fait de l'absence de mouvement de translation, un solide possède une forme propre.

L'association des entités constitutives d'un solide est due à des interactions qui peuvent être de différente nature. Dans les cristaux métalliques, tel le fer α , il existe une « interaction métallique », qui ne peut être modélisée que dans un cadre quantique. Les empilements peuvent se faire selon différentes géométries, dont les trois plus courantes (cubique I, cubique F et hexagonale) sont représentées sur la figure 5².

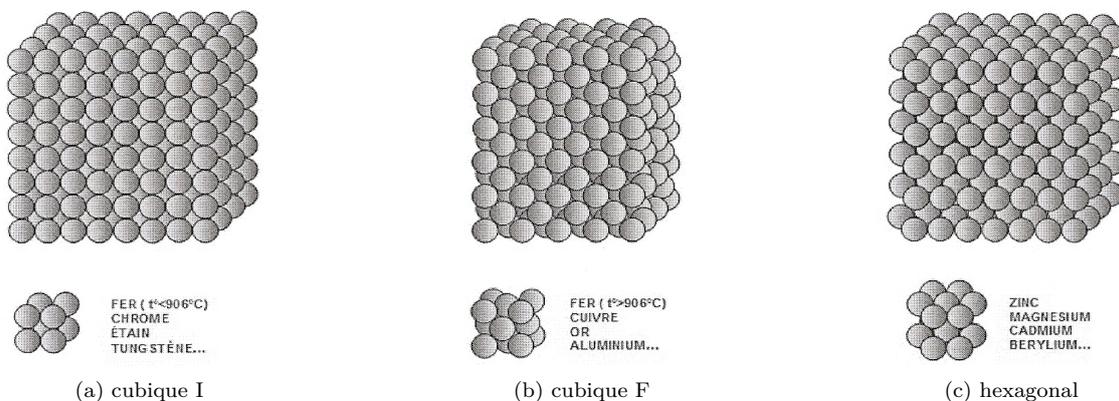


FIGURE 5 – Structures usuelles des cristaux métalliques.

1. Il existe des états « exotiques » de la matière. Par exemple, l'hélium 3 existe dans un état dit « superfluide », sorte de liquide de viscosité nulle capable de sortir d'un récipient en remontant spontanément les parois. L'état constitué d'un gaz de cations et d'électrons, qui constitue la couche de l'atmosphère appelée l'ionosphère et la couche externe du Soleil, est appelé un « plasma ».

2. Source : académie de Toulouse www.pedagogie.ac-toulouse.fr

Dans les cristaux ioniques, empilements de cations et d'anions comme le chlorure de sodium (Na^+ , Cl^-) ou le titanate de baryum (figure 6)³ la stabilité de l'édifice est assurée par des interactions électrostatiques attractives entre ions de charges opposées, les ions de même signe étant évidemment le plus loin possible les uns des autres dans l'édifice.



FIGURE 6 – Exemples de cristaux ioniques.

Les cristaux covalents, comme le diamant, sont des empilement d'atomes associés les uns aux autres par des liaisons covalentes (figure 7)². La frontière n'est pas nette entre cristaux ioniques et cristaux covalents : pour des associations d'atomes ayant des électronégativités peu différentes, on parle de cristaux iono-covalents⁴.

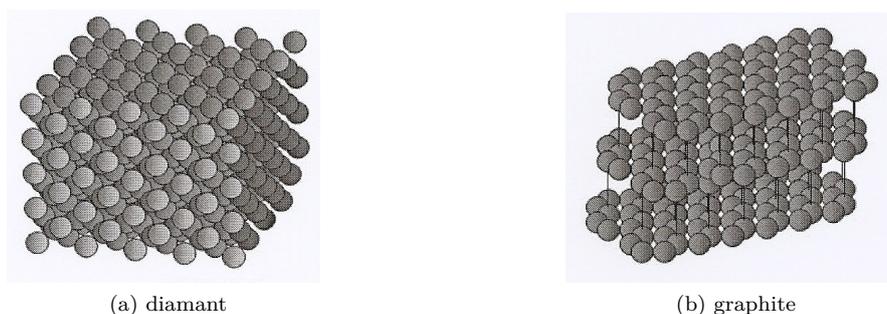


FIGURE 7 – Structures cristallines usuelles du carbone.

Enfin, un cristal moléculaire est un empilement de molécules liées entre elles par des interactions de faible énergie : liaisons hydrogène entre molécules d'eau dans la glace, ou interactions de Van der Waals entre molécules d'octosoufre S_8 dans le soufre solide.

Notons que le graphite (figure 7b) est un empilement de feuillets, au sein desquels les liaisons sont totalement covalentes, mais qui sont liés entre eux par des interactions de faible énergie. La frontière n'est pas nette entre cristaux covalents et cristaux moléculaires.

Les solides cristallins, ou **cristaux**, décrits précédemment sont constitués d'un empilement régulier

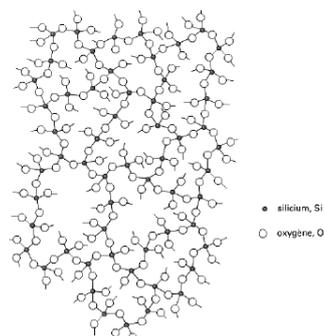


FIGURE 8 – Verre de silice amorphe.

3. Sources : académie d'Orléans-Tours <http://www.lerepairedessciences.fr> et wikipedia <http://en.wikipedia.org/wiki/Perovskite>.

4. Dans le diamant, les atomes de carbone ont toute la même électronégativité et la liaison entre eux est totalement covalente. Dans le chlorure de sodium, qui comporte deux atomes d'électronégativités très différentes, il n'y a aucun partage d'électrons entre l'anion et le cation. En revanche, dans la blende ZnS , la faible différence d'électronégativité entre le zinc et le soufre fait qu'il y a un partage partiel d'électrons entre anions Zn^{2+} et anions S^{2-} ; la liaison est dite ionocovalente.

lier de leurs entités constitutives⁵. Il existe également des solides **amorphes**, comme le verre des vitres qui est un silicate, dans lequel le positionnement des entités n'est pas régulier (figure 8)⁶.

1.2.2 État liquide

Un liquide est constitué d'entités au contact les unes des autres, et dont les positions relatives ne sont pas fixes. Les entités sont en mouvement permanent de translation les unes par rapport aux autres. En conséquence, un liquide n'a pas de forme propre, mais épouse celle du récipient qui le contient.

Par refroidissement d'un liquide, on peut obtenir un solide. Si le refroidissement est assez lent, les entités ont le temps de s'organiser, et on observe la formation d'un solide cristallin. En revanche, si le refroidissement est assez rapide, les entités sont figées dans les positions qu'elles occupaient dans le liquide, et le solide obtenu est amorphe. Le solide amorphe est donc un « liquide figé », et il en a d'ailleurs certaines caractéristiques : les solides amorphes « coulent » très lentement⁷.

1.2.3 État gazeux

Dans l'état gazeux, les molécules sont en agitation permanente les unes par rapport aux autres, et ne sont pas au contact les unes des autres. Un gaz tend à occuper tout l'espace disponible, c'est-à-dire que n'importe quelle molécule du gaz peut occuper n'importe quelle position à l'intérieur du récipient.

1.3 Classification des états de la matière

subsectionClassification des états de la matière

On peut classer les états de la matière selon un critère d'ordre : on distingue les **états ordonnés** des **états désordonnés**. Un solide est un état ordonné : les atomes occupent des positions fixes, alors qu'un liquide ou un gaz est un état désordonné car les atomes sont mobiles⁸. Les états liquide et gazeux sont regroupés sous le terme d'**états fluides**.

Une seconde distinction repose sur un critère de compacité : il existe des **états condensés** et des **états non condensés**. Dans un état condensé, les entités constitutives sont quasiment au contact les unes des autres, avec des distances interatomiques de l'ordre de 0,1 nm, autrement dit du même ordre de grandeur que la taille d'un atome ; c'est le cas des états solide et liquide. Au contraire, l'état gazeux est non condensé : deux molécules voisines sont en moyenne à une distance de l'ordre de 1000 fois la taille d'un atome, soit environ 100 nm à température et pression ambiante.

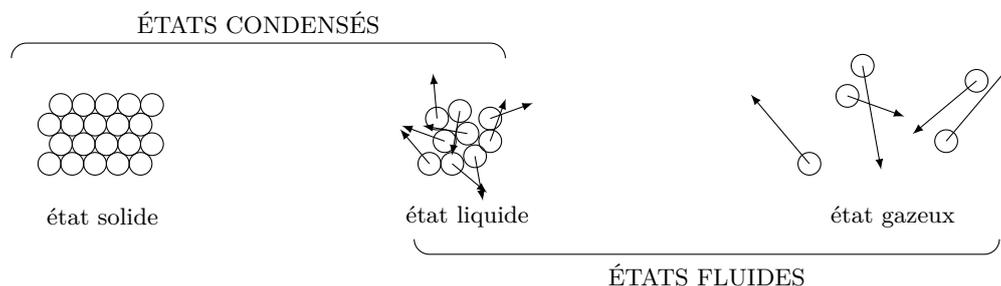


FIGURE 9 – Classification des états de la matière.

5. En réalité, il existe toujours des défauts dans les empilements. Ces défauts peuvent avoir des conséquences néfastes ou bénéfiques selon les propriétés recherchées.

6. Source : ENS Lyon planet-terre.ens-lyon.fr.

7. Dans le cas des solides amorphes, on dit plutôt fluier que couler. Ce phénomène est notable sur les verres très anciens ; ainsi, les vitraux des cathédrales, dont certains ont plus de mille ans, sont notablement plus épais à leur base du fait du fluage du verre.

8. Il y a évidemment des cas bizarres. Ainsi, dans le cristal d'iodure d'argent, les ions iodure I^- sont fixes, mais les ions argent Ag^+ peuvent se déplacer à travers le réseau des anions. C'est pourtant clairement une structure solide.

Les molécules d'un gaz ont les unes avec les autres très peu d'interactions. De ce fait, il est aisé de les écarter les unes des autres, ou de les rapprocher les unes des autres : un gaz est **dilatable et compressible**. À l'inverse, les entités d'un état condensé sont au contact les unes des autres et il est difficile de les rapprocher davantage (leurs nuages électroniques se repoussent) et il est difficile de les écarter les unes des autres (elles engagent les unes avec les autres des interactions attractives). Les états liquide et solide sont **quasiment indilatables et incompressibles**.

2 Description thermodynamique d'un système

2.1 Système thermodynamique

2.1.1 Définition d'un système

On appelle **système** la portion de l'espace qui fait l'objet de l'étude. Il est délimité par une paroi qui le sépare du **monde extérieur**. Cette paroi peut être matérielle ou fictive. Par exemple, si on étudie le gaz contenu dans un ballon, le système est l'intérieur du ballon, séparé du monde extérieur par l'enveloppe du ballon ; c'est une paroi matérielle. En revanche, si on étudie une forêt, elle est séparée de son monde extérieur par une paroi fictive qui est sa lisière.

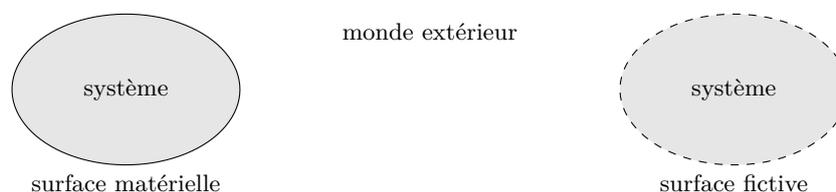


FIGURE 10 – Le système et son monde extérieur.

2.1.2 Système isolé, fermé, ouvert

On classe les systèmes en trois catégories, en fonction des échanges possibles qu'ils peuvent réaliser avec le monde extérieur.

- un système **isolé** ne peut échanger ni matière ni énergie avec le monde extérieur (cas d'une bouteille isotherme⁹ fermée ou de l'univers dans son ensemble),
- un système **fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le monde extérieur (ballon fermé dans lequel on mène une réaction chimique, circuit d'eau de refroidissement d'une centrale nucléaire, etc),
- un système **ouvert** peut échanger matière et énergie avec le monde extérieur (bêcher de dosage, cellule vivante, manteau terrestre, atmosphère, océan, etc).

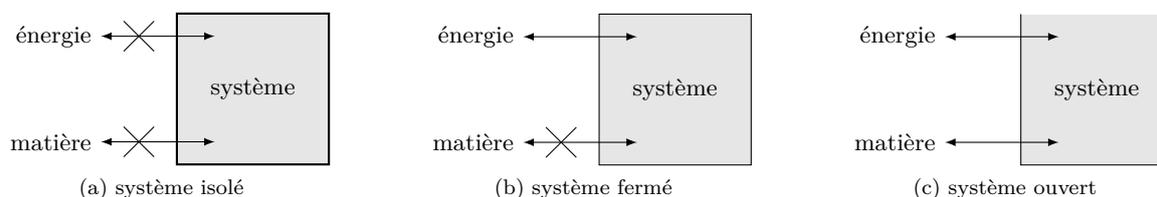


FIGURE 11 – Échanges entre un système et le monde extérieur.

9. Couramment qualifiée de « bouteille Thermos ».

Le seul système réellement isolé est l'univers, puisqu'il n'a pas de monde extérieur. Les autres systèmes isolés ne le sont qu'approximativement ¹⁰ (le contenu d'une bouteille isotherme finit pas devenir froid). Les systèmes fermés sont les systèmes réels les plus simples à étudier ; ils ne sont cependant pas du tout appropriés à la biologie ou à la géologie !

2.1.3 Échelle d'étude d'un système

Un système peut être étudié à plusieurs échelles spatiales différentes. Il est tentant de vouloir raisonner à l'échelle moléculaire ou atomique, improprement qualifié d'échelle *microscopique*. Pour cela, il faut connaître le comportement de chaque atome du système ; or cela est impossible car il faudrait pouvoir faire des calculs portant sur typiquement 10^{23} entités, ce qui est hors de portée des calculateurs les plus performants fonctionnant actuellement ou dans un futur prévisible.

À l'échelle macroscopique, on étudie le système global ou une de ses sous-parties, d'échelle comparable à celle qu'on perçoit. Ceci est souvent trop grossier car les grandeurs (température, composition) sont différentes en différents points du système.

L'**échelle mésoscopique** est intermédiaire entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. Une portion mésoscopique d'un système est à la fois :

- assez grande pour pouvoir raisonner sur le comportement moyen d'un grand nombre d'atomes ou de molécules,
- assez petite pour que les grandeurs physiques soient **uniformes**, c'est-à-dire identiques en tout point du système (par exemple, tous les points du système ont la même température).

D'un raisonnement à l'échelle mésoscopique, on peut déduire les propriétés du système entier, en considérant qu'il est la juxtaposition d'un grand nombre de cellules mésoscopiques ¹¹.

2.2 Paramètres d'état

L'état d'un système est décrit par certaines grandeurs physiques, appelés les **grandeurs d'état** ou **variables d'état** ou **paramètres d'état** ou **fonctions d'état** du système : masse, température, pression, volume, indice de réfraction, charge électrique, potentiel électrique, etc. Le choix pertinent des variables d'état dépend de la nature du système. Un état du système est défini par une valeur particulière de chacune des variables d'état.

2.2.1 Grandeurs d'état extensives

Une **grandeur extensive** dépend de la taille du système. Elle est définie pour le système dans son ensemble ou pour une de ses parties.

Une **grandeur extensive** est définie pour le système dans son ensemble ou pour une de ses parties. Une grandeur extensive Z est **additive** : si on divise le système (Σ) en deux sous-systèmes (Σ_1) et (Σ_2), la valeur de Z pour le système total est la somme de ses valeurs dans les deux sous-systèmes (figure 12).

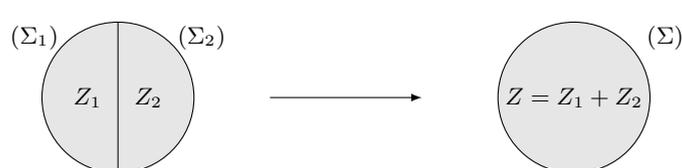
$$Z_{\Sigma} = Z_{\Sigma_1} + Z_{\Sigma_2} \quad (1)$$


FIGURE 12 – Paramètre extensif lors de la réunion de deux sous-systèmes.

La masse, la charge électrique, le volume, la quantité de matière, l'aimantation, l'énergie cinétique... sont des grandeurs extensives.

10. On parle parfois de système pseudo-isolé.

11. C'est le principe du calcul différentiel introduit par NEWTON au 17^e siècle, et qui a été à l'origine du concept d'intégration en mathématiques.

2.2.2 Grandeurs d'état intensives

Une **grandeur intensive** est définie indépendamment de la taille du système et prend une valeur en chaque point du système. C'est le cas de la température, de la pression, de l'indice de réfraction, de la concentration, de la masse volumique, et d'une façon générale de toute grandeur molaire ou volumique (exprimée en machin par mole ou en machin par mètre cube).

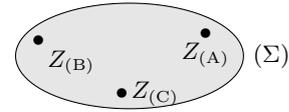


FIGURE 13 – Paramètre intensif.

Si une variable intensive prend la même valeur en tout point du système, elle est dite **uniforme**. Le système est uniforme si toutes ses variables intensives sont uniformes. Lors de la réunion de deux sous-systèmes uniformes identiques, les variables intensives du système final sont égales à celles des deux systèmes de départ.



FIGURE 14 – Paramètre intensif lors de la réunion de deux sous-systèmes homogènes identiques.

On peut déjà souligner la différence fondamentale entre ces deux types de paramètres, qui ne jouent pas du tout le même rôle lors de l'évolution d'un système. D'une façon générale, les paramètres intensifs sont la cause d'une variation des paramètres extensifs.

2.3 Équations d'état, variance

Toutes les variables d'état ne sont pas indépendantes les unes des autres ; elles sont reliées entre elles par des relations appelées **équations d'état** du système. Une équation d'état est explicite s'il est possible de l'écrire sous la forme d'une relation mathématique ; c'est le cas de l'équation des gaz parfaits¹². Dans le cas où la relation entre les variables d'état est trop complexe pour pouvoir être modélisée à l'aide de fonctions mathématiques, on dit que l'équation d'état est implicite.

Connaissant les valeurs de certaines variables d'état, on peut calculer les valeurs des autres variables d'état à l'aide des équations d'état. Il suffit donc de connaître un petit nombre de variables d'état pour que l'état du système soit entièrement déterminé. Le nombre minimal de variables d'état à connaître pour qu'un système soit entièrement défini est appelé le nombre de degrés de liberté du système.

On peut montrer que toute équation d'état peut ne s'écrire qu'en fonction de paramètres intensifs. On appelle **variance** le nombre de variables d'état intensives qu'il suffit de fixer pour que tous les autres soient fixés, autrement dit pour que le système soit entièrement déterminé. On constate que, pour un grand nombre de système fermés (donc à masse donnée) très divers, la variance vaut 2 ; on parle de **systèmes divariants**. C'est en particulier le cas des fluides homogènes, mais aussi d'un ruban de caoutchouc, de la membrane d'une bulle de savon, d'un matériau supraconducteur, d'un fil de torsion, etc.

2.4 Force pressante, pression

2.4.1 Définition de la pression en un point

Considérons un fluide au repos entouré d'une enceinte. On considère une portion très petite de la surface de l'enceinte, notée dS et appelée **surface élémentaire** ou **élément de surface**, autour d'un point M .

La surface dS est soumise à un très grand nombre de chocs des molécules du fluide, en mouvement incessant, qui arrivent sur la surface de toutes les directions avec des vitesses variables, et rebondissent. L'ensemble de

12. On présentera cette relation plus loin dans ce chapitre.

ce nombre gigantesque de chocs est impossible à étudier, mais l'interaction globale entre le fluide et la surface peut être modélisée par une force unique, appelée la **force pressante**.

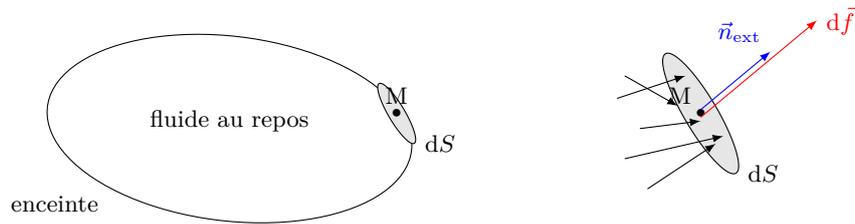


FIGURE 15 – Chocs des molécules d'un fluide sur une surface élémentaire.

On admet que la force pressante élémentaire $d\vec{f}_p$ exercée par le fluide sur l'élément de surface dS s'exprime sous la forme :

$$d\vec{f}_p = P_{(M)} dS \vec{n}_{\text{ext}}$$

où $P_{(M)}$ est la **pression du fluide** au point M , exprimée en pascal¹³ Pa, et \vec{n}_{ext} un vecteur unitaire¹⁴ dirigé vers l'extérieur de l'enceinte¹⁵ perpendiculairement à la surface¹⁶.

Telle qu'on l'a définie, la pression est une **grandeur locale**, dont la valeur dépend du point M considéré sur la surface.

La pression a été définie au niveau d'une surface réelle appartenant à l'enceinte contenant le fluide. En réalité, la pression n'est pas liée à l'existence d'une surface matérielle. En effet, au sein d'un fluide, il y a des mouvements de molécules qui induisent des chocs avec les molécules voisines. Si on plaçait une surface matérielle dS à ce niveau, elle subirait ces chocs. En un point M quelconque du fluide, on peut donc définir la pression à partir des forces pressantes que le fluide exercerait sur une surface élémentaire qu'on placerait en M . La pression est donc définie en un point du système ; la **pression est un paramètre intensif**.

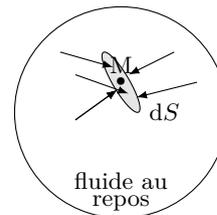


FIGURE 16 – Pression au sein d'un fluide.

2.4.2 Force pressante sur une surface plane soumise à une pression uniforme

On s'intéresse maintenant à une surface macroscopique S , en contact avec un fluide ; on cherche la force pressante exercée par le fluide sur cette surface. Il est toujours possible de la découper en une juxtaposition d'éléments de surface dS ; chacun d'entre eux est soumis à une force pressante élémentaire $d\vec{f}_p$. La force pressante totale s'exerçant sur la surface S est la somme de toutes les forces pressantes élémentaires exercées sur toutes les surfaces élémentaires constituant S .

Si les éléments de surface sont assez petits, la somme revient à une intégrale double¹⁷ sur la surface totale ; la force pressante totale s'exerçant sur S est donc :

13. Le pascal est l'unité du système international. On trouve encore d'autres unités : le bar ($1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), l'atmosphère ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$), le torr ou millimètre de mercure ($760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$), mais elles sont à proscrire.

14. Un vecteur unitaire a une norme égale à 1 ; il permet de définir une direction et un sens sans changer la valeur numérique d'une grandeur vectorielle.

15. La force pressante est une force qui s'applique à une surface, c'est une force surfacique ; la pression s'interprète alors comme une densité surfacique de force.

16. Ceci est vrai si le fluide est au repos ; en revanche, s'il est en mouvement, il apparaît une composante tangentielle d'autant plus importante que la viscosité du fluide est grande. Cette composante tangentielle est responsable de la mise en mouvement d'un fluide par déplacement des parois du récipient.

17. Une intégrale double consiste à intégrer simultanément selon deux variables ; en effet, pour décrire une surface, il faut faire varier deux paramètres d'espace.

$$\vec{F}_p = \iint_S P_{(M)} dS_{(M)} \vec{n}_{\text{ext}(M)}$$

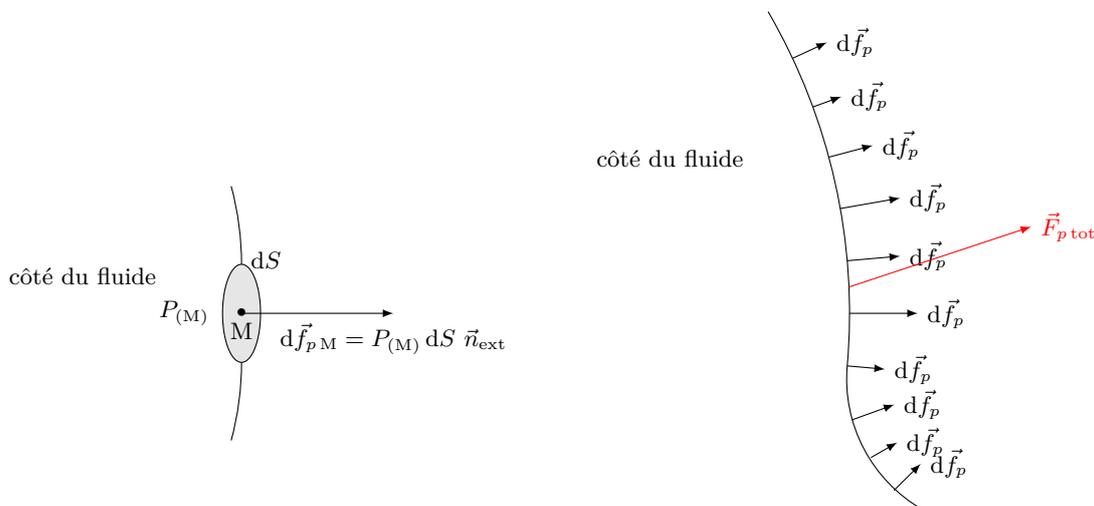


FIGURE 17 – Force pressante sur une surface macroscopique.

Dans le cas le plus général, la pression et le vecteur \vec{n}_{ext} dépendent du point M. Afin de pouvoir faire l'intégration, il faut connaître la loi donnant la pression en chaque point, ainsi que l'orientation de la surface en chaque point.

Dans le cas particulier où la surface est plane et soumise à une pression uniforme, le vecteur \vec{n}_{ext} est le même en tout point, et la pression $P_{(M)}$ est la même en tout point. On peut donc sortir ces deux grandeurs de l'intégrale. La force pressante sur la surface totale est alors normale à la surface et vaut :

$$\vec{F}_p = P \vec{n}_{\text{ext}} \iint_S dS_{(M)} = P S \vec{n}_{\text{ext}}$$

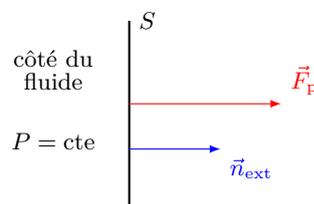


FIGURE 18 – Surface plane et pression uniforme.

Pour une **surface plane** S soumise à une **pression uniforme** P , la force pressante exercée par le fluide sur cette surface est liée à la pression et à la surface par les relations :

$$\boxed{\vec{F}_p = P S \vec{n}_{\text{ext}}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P = \frac{\|\vec{F}_p\|}{S}} \quad (2)$$

Comme on le verra par la suite, la pression peut être supposée uniforme dans le cas d'une surface pas trop étendue et au contact d'un gaz ; la pression est alors celle du gaz P_{gaz} . En revanche, dans le cas d'un liquide, la pression varie rapidement avec la profondeur, selon une loi qui sera vue plus tard¹⁸.

18. La loi de variation de la pression avec la profondeur dans un système fluide sera vue au second semestre dans la chapitre sur la statique des fluides.

2.5 Température

2.5.1 Définition

Dans un système physique à l'échelle moléculaire, chaque atome est animé de mouvements d'agitation perpétuelle : les molécules d'un gaz ou d'un liquide sont en mouvement de translation les unes par rapport aux autres, et en mouvement de rotation sur elles-mêmes. En outre, dans tous les états physiques, il existe des mouvements de vibration. En conséquence, chaque particule d'un système possède une énergie cinétique d'agitation.

Considérons l'ensemble des particules qui constituent un système : les molécules d'un gaz, les molécules d'un liquide, les atomes d'un solide métallique, etc. À chacune d'elle est associée une énergie cinétique. Au hasard des chocs entre les particules du système, l'énergie cinétique d'une particule donnée varie sans cesse au cours du temps, ce qui fait que les particules du système n'ont pas toutes la même énergie cinétique. Dans un système à l'équilibre, la courbe représentative du nombre de particules en fonction de l'énergie cinétique, autrement dit la courbe qui indique le nombre de particules ayant une énergie cinétique donnée, est une courbe « en cloche ». Mathématiquement, la distribution des énergies cinétiques suit donc une loi gaussienne : une majorité de particules a une énergie cinétique d'agitation proche d'une valeur moyenne $\langle E_c \rangle$, mais certaines particules ont une énergie cinétique qui s'écarte nettement de cette moyenne, leur nombre étant d'autant plus faible que l'écart à la valeur moyenne est grand.

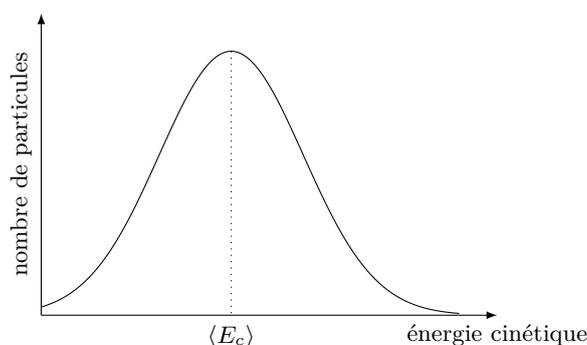


FIGURE 19 – Distribution statistique des énergies cinétiques d'agitation moléculaire.

La température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne d'agitation des particules du système. Si $\langle E_c \rangle$ est l'énergie cinétique d'agitation la plus probable, la température du système est définie par : $\langle E_c \rangle = k_B T$, où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est une constante universelle appelée la **constante de Boltzmann**.

Comme la température est associée à l'énergie cinétique d'agitation des particules autour d'un point, il s'agit d'une grandeur locale ; la **température** est une **grandeur intensive**.

Du fait de l'existence d'une agitation à l'échelle moléculaire dans tout système, la température est un paramètre incontournable dans la description de n'importe quel système.

2.5.2 Échelle de température à deux points fixes

La mesure de la température s'est historiquement faite à l'aide de thermomètres à liquide, qui utilisent le fait que le volume molaire d'un liquide dépend de la température. On enferme une masse donnée d'un liquide dans un tube muni d'un réservoir à sa base. Lorsque la température augmente, le volume du liquide augmente, et le niveau de liquide dans le tube monte. Sous réserve d'avoir gradué le tube, le niveau atteint par le liquide donne une mesure de la température.

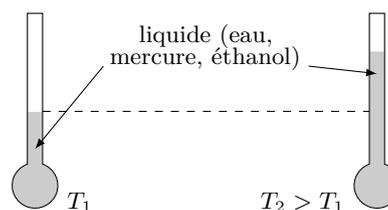


FIGURE 20 – Principe d'un thermomètre à liquide.

Comment gradue-t-on le tube ? Le plus simple est de déterminer le niveau correspondant à deux valeurs de la température liées à deux phénomènes physiques facilement observables. Celsius, par exemple, a choisi de repérer le niveau atteint par le liquide lorsque le thermomètre est au contact de glace en fusion, donc à la température de fusion de l'eau, et a posé cette température égale à 0°C . Il a fait de même avec de l'eau en ébullition et a posé cette température égale à 100°C . Ces deux hauteurs particulières repérées, il a divisé l'intervalle en 100 unités équidistantes.

La méthode de Celsius repose sur le postulat d'une variation affine de la température avec la hauteur de liquide, donc avec le volume du liquide : $T = a + bV$. Cette loi n'est réaliste que pour certains liquides. Pour le mercure, elle est très bien vérifiée, puisqu'on peut mesurer des températures entre -39°C et 700°C avec une précision de $0,01^\circ\text{C}$. En revanche, dans le cas de l'eau, la précision est médiocre ; en effet, la variation n'est pas du tout affine, surtout aux alentours de 0°C , où la variation n'est même pas monotone. Ainsi, à 4°C , un thermomètre à eau indique $-0,36^\circ\text{C}$.

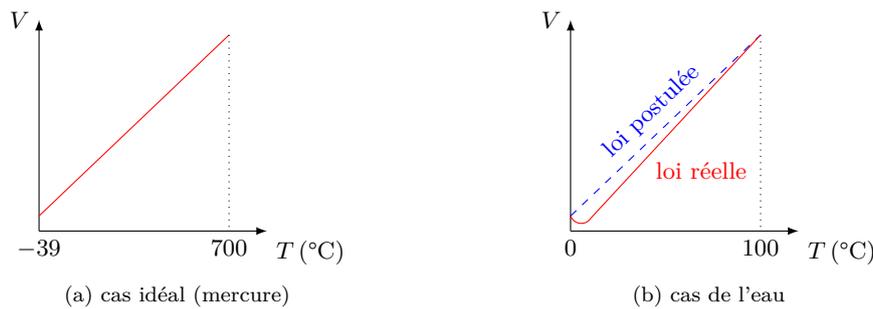


FIGURE 21 – Variation du volume de l'eau avec la température.

L'échelle de température de Celsius est dite à *deux points fixes* ; elle impose de fixer arbitrairement deux valeurs de la température, en donc en particulier la valeur du 0. Cela a une conséquence très importante :

dans une échelle de température à deux points fixes, le rapport de deux températures n'a pas de sens physique.

Ceci est très facile à mettre en évidence. Dans l'échelle à deux points fixes de Celsius, le rapport entre la température de fusion de l'eau et la température d'ébullition de l'eau est $0/100 = 0$. Le rapport entre ces deux températures dans l'échelle à deux points fixes de Fahrenheit est $32/212 \neq 0$. Si le rapport entre deux grandeurs physiques est différent selon l'échelle utilisée, c'est qu'il est illicite de le faire.

2.5.3 Échelle absolue de température

On constate que la température d'un système ne peut pas diminuer indéfiniment. En effet, puisque la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne d'agitation des particules, lorsque celles-ci sont au repos, la température doit être nulle. C'est le **zéro absolu** de température.

On définit la **température absolue** à partir du zéro absolu ; l'unité est le **kelvin** K. Par commodité, on choisit qu'une variation de 1 K corresponde à une variation de 1°C , de sorte que les deux échelles kelvin et celsius soient translatées l'une par rapport à l'autre¹⁹ :

$$\Delta T = 1^\circ\text{C} = 1\text{ K} \quad \text{et} \quad T_{(\text{en K})} = T_{(\text{en }^\circ\text{C})} + 273,15 \quad (3)$$

19. Jusqu'en 2018, le kelvin était précisément défini par : $1\text{ K} = \frac{T_t}{273,16}$, où T_t est la température du point triple de l'eau, qu'on verra dans le chapitre sur les changements d'état, à laquelle les trois phases (solide, liquide et gazeuse) de l'eau sont en équilibre. Il est dorénavant lié à la valeur d'une constante universelle, la constante de Boltzmann.

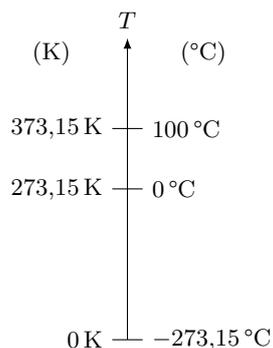


FIGURE 22 – Échelles Celsius et absolue.

L'échelle absolue de température est une échelle à un seul point fixe (le zéro absolu). Dans cette échelle, le rapport de deux température a un sens physique.

3 Modèle du gaz parfait

3.1 Équation d'état des gaz parfaits

3.1.1 Divariance des systèmes gazeux

Les gaz sont des systèmes dont le comportement est relativement simple à étudier ; ils ont, en conséquence fait l'objet de nombreux travaux visant à établir leurs propriétés thermoélastiques, c'est-à-dire qui relie leurs propriétés mécaniques à la température. Les paramètres pertinents dans la description d'un système gazeux sont au nombre de 4 :

- la température T ,
- la pression P ,
- le volume accessible au gaz V ,
- la quantité de matière du gaz n .

On peut se ramener à 3 paramètres intensifs en définissant le volume molaire $V_m = V/n$: température T , pression P et volume molaire V_m .

Les études expérimentales ont montré que fixer la valeur de deux paramètres intensifs impose la valeur du troisième ; le système est donc divariant. Cela implique l'existence d'une équation d'état qui relie les paramètres T , P et V_m .



BOYLE par J. Kerseboom
source : Chemical Heritage Foundation

3.1.2 Lois expérimentales à basse pression

Boyle²⁰ et Mariotte²¹ ont montré indépendamment vers 1660 qu'au cours d'une transformation à température constante d'une quantité donnée²² de gaz, le produit de la pression par le volume est constant : $PV = A$.

Dans la mesure où T et n sont maintenues constants, A est une fonction de ces deux paramètres : $A_{(T,n)}$. D'autre part, il a été mis en évidence que le produit PV est d'autant plus grand que T est grand.

20. Robert BOYLE (1627 - 1691), physicien irlandais, a été à l'origine des premières mesures précises sur les propriétés thermoélastiques des gaz. Il a également mis en évidence l'augmentation de la masse lors d'une combustion dans l'air. Ses travaux l'ont amené à rejeter la conception d'une matière constituée des quatre éléments, et a postulé l'existence de « particules primaires », ce qui en fait un précurseur de la théorie atomique.

21. Edme MARIOTTE (1620 ? - 1684), physicien et botaniste français est connu pour ses études sur les propriétés des gaz, mais également sur la circulation de sève dans les plantes, et la cause de la toxicité de certaines plantes, dont il a d'ailleurs affirmé qu'elles n'avaient pas d'âme.

22. La quantité de matière n'a été définie qu'au 19^e siècle, et la quantité d'une substance était mesurée par sa masse.

Charles²³ puis Gay-Lussac²⁴ ont établi vers 1800 que, pour une masse donnée de gaz qui passe d'un état (P_1, V_1, T_1) à un état (P_2, V_2, T_2) , on a : $P_1 V_1 / P_2 V_2 = T_1 / T_2$, autrement dit que le produit PV varie proportionnellement à la température.

En outre, ils sont mis en évidence que le facteur de proportionnalité est le même pour tous les gaz. En d'autres termes, pour une quantité donnée d'un gaz quelconque, on peut écrire : $PV/T = B$, où B est une constante pour une quantité de gaz donnée, soit $B_{(n)}$.



Jacques CHARLES



Louis-Joseph GAY-LUSSAC



Amedeo AVOGADRO



André-Marie AMPÈRE

En 1810, Avogadro²⁵ et Ampère²⁶ ont montré qu'à T et P données, des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules, autrement dit que V est proportionnel à n , pour T et P fixées.

3.1.3 Énoncé de la loi des gaz parfaits et applications

Les lois expérimentales précédentes conduisent en définitive à modéliser le comportement des gaz à basse pression (jusqu'à quelques 10^5 Pa) avec une bonne approximation par une même équation d'état, indépendante de la nature du gaz. Un gaz qui suivrait parfaitement cette équation est qualifié de **gaz parfait**.

Pour une quantité de matière n (en mole) de gaz occupant un volume V (en m^3), autrement dit de volume molaire $V_m = V/n$, sous une pression P (en Pa) à la température T (en K), l'équation d'état du gaz parfait est :

$$\boxed{PV = nRT} \Leftrightarrow PV_m = RT \quad (4)$$

avec R une constante universelle appelée la **constante des gaz parfaits**, qui vaut : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

À pression atmosphérique $1,013 \cdot 10^5$ Pa et à la température de 0°C , le volume molaire d'un gaz parfait, autrement dit le volume qu'occupe 1 mol de gaz, s'obtient avec l'équation des gaz parfaits :

$$PV = nRT \Rightarrow V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times 273}{1,013 \cdot 10^5} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

23. Jacques CHARLES (1746 - 1823) a réussi à obtenir une première image sur du papier imbibé de chlorure d'argent, ce qui est la première étape d'une photographie argentique, mais n'a pas su la fixer. Il a beaucoup étudié les propriétés des gaz, et a suggéré de remplacer l'air chaud par du dihydrogène pour effectuer un vol en ballon. Le 27 août 1783, il parcourut 16 km à bord de son ballon gonflé au dihydrogène.

24. Louis-Joseph GAY-LUSSAC (1778 - 1850), physicien et chimiste français, est connu pour ses travaux sur les propriétés des gaz, mais il a aussi contribué à établir la valeur du nombre d'Avogadro, et a introduit la notion de concentration molaire. Cela en fait un des premiers partisans de la théorie atomique. Il est aussi le découvreur de l'élément bore B.

25. Amedeo AVOGADRO (1776 - 1856), physicien italien, est l'un des premiers partisans avec DALTON du concept d'atome ; plus exactement, il a été le premier à faire la distinction entre molécule et « molécule élémentaire » (autrement dit monoatomique). Il est également le premier à avoir clairement fait la distinction entre masse et poids.

26. André-Marie AMPÈRE (1775 - 1836), physicien français, est surtout connu pour ses travaux sur l'électricité et le magnétisme ; c'est lui qui a inventé les termes de « courant » et de « tension ». Il est l'un des premiers physiciens à avoir mathématisé de façon systématique les lois de la physique. Il a émis l'hypothèse atomique de façon indépendante d'Avogadro, et par un autre raisonnement.

Réciproquement, sous $1,013 \cdot 10^5$ Pa et à 0°C , il y a une mole de gaz pour chaque volume de 22,4 L.

Dans une salle de classe de longueur $L = 10$ m, de largeur $\ell = 6$ m et de hauteur $H = 3,5$ m, soit de volume $L \times \ell \times H = 210 \text{ m}^3 = 210 \cdot 10^3$ L, sous $1,013 \cdot 10^5$ Pa et maintenue à 0°C , il y a une quantité de matière de gaz :

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{210 \cdot 10^3}{22,4} = 9375 \text{ mol}$$

L'équation des gaz parfaits permet de calculer la masse volumique d'un gaz, sous certaines conditions de température et de pression. Sous la pression P et à la température T , et si M est la masse molaire du gaz, alors :

$$PV = nRT = \frac{mRT}{M} \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT}$$

Pour de l'hélium, de masse molaire $M = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, à $20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$ et sous $1,013 \cdot 10^5$ Pa, la masse volumique est :

$$\rho = \frac{4 \cdot 10^{-3} \times 1,013 \cdot 10^5}{8,314 \times 293} = 0,17 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

calcul dans lequel il ne faut pas oublier d'utiliser la masse molaire dans les unités du système international, soit en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.1.4 Isothermes d'un gaz parfait

Considérons une quantité donnée constante d'un gaz parfait. On lui fait subir une transformation isotherme, c'est-à-dire telle que sa température reste constante durant toute la transformation. Comme n et T sont constants, alors PV est également constant.

Pour une transformation isotherme d'une quantité donnée de gaz, la loi de Boyle-Mariotte s'applique :

$$\boxed{PV = \text{cte}} \quad \text{en particulier} \quad \boxed{P_{\text{ini}}V_{\text{ini}} = P_{\text{fin}}V_{\text{fin}}} \quad (5)$$

Si par exemple on divise par 2 le volume d'une enceinte contenant un gaz parfait, en maintenant la température constante, alors la pression finale est telle que :

$$P_{\text{ini}}V_{\text{ini}} = P_{\text{fin}}V_{\text{fin}} \Rightarrow P_{\text{fin}} = P_{\text{ini}} \times \frac{V_{\text{ini}}}{V_{\text{fin}}} = P_{\text{ini}} \times \frac{V_{\text{ini}}}{V_{\text{ini}}/2} = 2P_{\text{ini}}$$

autrement dit la pression double lorsqu'on divise par 2 le volume d'un gaz de façon isotherme.

Il est commode de représenter graphiquement les transformations subies par un système. Lorsque le système est un gaz, on représente usuellement :

- les variations de P en fonction du volume (diagramme de Watt),
- les variations de P en fonction du volume molaire $V_m = V/n$ ou du volume massique $v = V/m$ (diagramme de Clapeyron).

Sur ces diagrammes, on peut représenter un réseau de courbes appelées les **isotherme**, qui décrivent des transformations ayant lieu à température constante. D'après la loi de Boyle-Mariotte, à température constante :

$$P = \frac{\text{cte}}{V}$$

autrement dit, dans le diagramme de Clapeyron ou de Watt, les isothermes d'un gaz parfait sont des branches d'hyperboles, situées d'autant plus haut dans le diagramme que la température est élevée, puisque la constante est proportionnelle à T : $cte = nRT$.

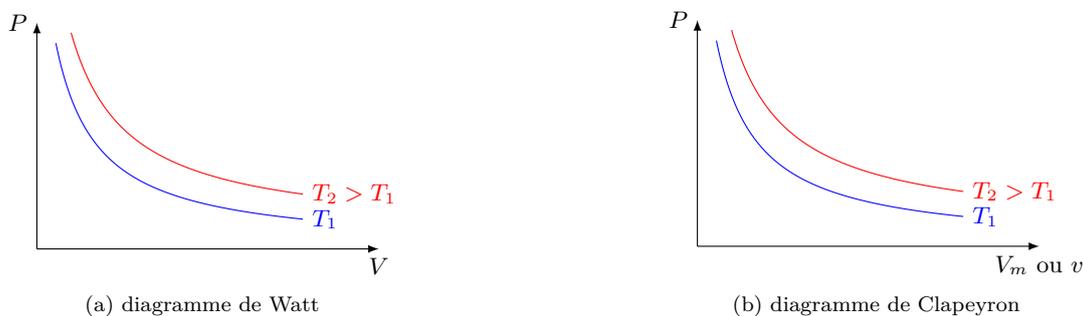


FIGURE 23 – Isothermes d'un gaz parfait à basse pression.

3.1.5 Mélange de gaz parfaits

Considérons un mélange de N gaz parfaits dans un volume V , et soit n_1, n_2, \dots, n_N leurs quantités de matière respectives. La quantité de matière totale de gaz est évidemment la somme de ces termes : $n = n_1 + n_2 + \dots + n_N = \sum_{j=1}^N n_j$. On rappelle que la fraction molaire du gaz $n^{\circ k}$, notée x_k , est la proportion du nombre de moles de ce gaz dans le mélange, soit :

$$x_k = \frac{n_k}{n} = \frac{n_k}{\sum_{j=1}^N n_j}$$

Le mélange de gaz exerce une pression sur les parois du récipient, ou sur la membrane d'un capteur de pression. Celle-ci est reliée aux forces pressantes dues aux chocs entre les molécules de gaz, en déplacement perpétuel, sur la paroi ou la membrane. Il est bien évident que, plus un gaz est en quantité importante dans le mélange, plus sa contribution aux chocs, donc à la pression, est importante.

On appelle **pression partielle** P_k du gaz $n^{\circ k}$, la contribution des molécules de ce gaz à la pression totale du mélange. La pression totale est la somme des contributions de chacun des gaz du mélange ; c'est la **loi de Dalton** :

$$P = \sum_{j=1}^N P_j \quad (6)$$

Dans le cas où les gaz sont parfaits, la pression totale est reliée à la quantité de matière totale par l'équation des gaz parfaits. Chacun des termes de cette somme est homogène à une pression et ne dépend que de la quantité de matière d'un seul gaz ; il s'agit donc des pressions partielles des gaz du mélange. Pour un mélange de gaz parfaits, la pression partielle du gaz $n^{\circ k}$ est donc :

$$P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow P_1 + P_2 + \dots + P_N = \frac{n_1RT}{V} + \frac{n_2RT}{V} + \dots + \frac{n_NRT}{V} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$$

Il n'y a aucune raison que la pression partielle P_1 du gaz $n^{\circ 1}$ soit reliée aux quantités de matière des autres gaz. En conséquence, on peut identifier chacun des termes du membre de droite à la pression partielle du gaz correspondant, soit :

$$P_k = \frac{n_kRT}{V} \quad (7)$$

Ceci revient à dire que chacun des gaz du mélange vérifie l'équation des gaz parfaits, à condition de considérer sa pression partielle. De façon évidente, le rapport membre à membre des deux dernières relations donne :

$$\frac{P_k}{P} = \frac{n_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_N} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P_k = x_k P}$$

Par ailleurs, comme les molécules sont en agitation permanente, n'importe quel volume de gaz contient les différentes espèces gazeuses constituant le mélange en proportion identique à celle du gaz dans son ensemble. En conséquence, on peut définir une masse molaire moyenne du gaz. Soit une masse m du gaz ; elle est la somme des masses de chacun de ses constituants : $m = m_1 + m_2 + \dots + m_N$. En introduisant les masses molaires M_1, M_2, \dots etc de chaque constituants, et n_1, n_2, \dots etc leurs quantités de matière, on a : $m = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_N M_N$. Divisons par la quantité de matière totale de gaz :

$$\frac{m}{n} = \frac{n_1}{n} \times M_1 + \frac{n_2}{n} \times M_2 + \dots + \frac{n_N}{n} \times M_N$$

Le terme de gauche est la masse molaire du gaz dans son ensemble, soit la masse molaire moyenne, et le terme de droite est la moyenne des masses molaires de ses constituants pondérées par leurs abondances :

$$\boxed{M_{\text{moy}} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_N M_N} \quad (8)$$

Dans le cas de l'air, constitué de 78% de diazote N_2 (masse molaire $28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), 21% de dioxygène O_2 (masse molaire $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et 1% d'argon Ar (masse molaire $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), la masse molaire moyenne est :

$$M_{\text{air}} = x_{N_2} M_{N_2} + x_{O_2} M_{O_2} + x_{Ar} M_{Ar} = 0,78 \times 28 + 0,21 \times 32 + 0,01 \times 40 = 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

valeur qui est souvent arrondie à $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et qu'il faut connaître. La masse volumique de l'air à 20°C et sous la pression $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ est alors :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MP}{RT} = 1,20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

On appelle **densité** d'un gaz le rapport entre la masse volumique de ce gaz et la masse volumique de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression :

$$d_{\text{gaz}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}}$$

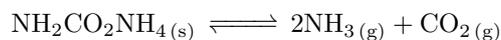
On a calculé les masses volumiques de l'hélium et de l'air sous $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et à 20°C ; on en déduit que la densité de l'hélium dans ces conditions est : $d_{\text{He}} = 0,17/1,20 = 0,15$.

3.1.6 Application à l'étude des équilibres

Lors de l'étude des équilibres mettant en jeu un ou plusieurs gaz, ceux-ci sont assimilés à des gaz parfaits.

Dissociation avec formation d'un gaz

On introduit 0,50 mol de carbamate d'ammonium $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4(\text{s})$ dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à 320 K. À cette température $K^\circ = 0,032$. Déterminer l'avancement à l'équilibre de la réaction du carbamate d'ammonium d'équation-bilan :



Équilibre en phase gazeuse

Dans un récipient initialement vide de volume $V = 10 \text{ L}$ et maintenu à 500 K, on introduit 0,10 mol de pentachlorure de phosphore. À l'équilibre, la pression dans l'enceinte est $P = 0,54 \text{ bar}$. Déterminer l'avancement à l'équilibre, puis la valeur de la constante d'équilibre à la température de l'expérience, de la réaction de dissociation du pentachlorure de phosphore d'équation-bilan :



3.2 Interprétation à l'échelle moléculaire

On a déterminé expérimentalement que jusqu'à $3 \cdot 10^5$ Pa, l'équation d'état des gaz parfaits est suivie :

- à mieux que 0,1% près par les gaz diatomiques (O_2 , H_2 ou N_2),
- à mieux que 1% près par les gaz triatomiques (CO_2 , SO_2).

Validité du modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait est une excellente approximation du comportement thermoélastique des gaz réels à basse pression, y compris la pression atmosphérique.

La thermodynamique statistique permet de montrer que le modèle du gaz parfait suppose implicitement deux approximations au niveau moléculaire :

- les particules constituant le gaz sont ponctuelles, c'est-à-dire que chacune d'elles occupe un volume nul,
- les particules sont indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune interaction entre elles.

Modèle moléculaire du gaz parfait

Un gaz parfait correspond à un ensemble de molécules ponctuelles (sans volume propre) sans interaction entre elles.

Lien avec l'approximation à basse pression ? À basse pression, le gaz est peu dense :

- le volume d'une molécule est négligeable devant le volume total accessible au gaz,
- la distance entre deux molécules est grande.

Limite du modèle des gaz parfaits :

- lorsque la pression augmente,
- lorsque les molécules se rapprochent par exemple au cours d'une liquéfaction.

3.3 Énergie interne d'un gaz parfait

3.3.1 Énergie d'un système de particules

Considérons un système constitué d'une collection de particules, et soit G son centre de masse. Ce système possède une énergie totale qu'on peut séparer en 4 contributions principales :

- l'**énergie cinétique microscopique** correspond à l'énergie cinétique d'agitation des molécules : $E_{c\text{micro}} = \sum_{j=1}^N E_{cj}$,
- l'**énergie cinétique macroscopique** associée au mouvement d'ensemble du système $E_{c\text{macro}} = \frac{1}{2}mv_G^2$,
- l'**énergie potentielle microscopique** $E_{p\text{micro}}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules,
- l'**énergie potentielle macroscopique** $E_{p\text{macro}}$ est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules du système et le monde extérieur.

Énergie interne

L'énergie totale du système (exprimée en **joule J**) est :

$$E = \underbrace{E_{c\text{macro}} + E_{p\text{macro}}}_{E_m} + \underbrace{E_{c\text{micro}} + E_{p\text{micro}}}_U$$

- la partie macroscopique est l'**énergie mécanique** du système E_m ;
- la partie microscopique est l'**énergie interne**. C'est une grandeur **extensive** notée U ; elle s'exprime en **joule J**.

Pour un système quelconque, il est impossible de connaître U . On ne peut déterminer que sa variation. Les systèmes étant divariants, la variation d'énergie interne d'un système dépend *a priori* de deux paramètres d'état, par exemple T et V .

3.3.2 Cas d'un gaz parfait

- Les particules sont sans interactions entre elles : $E_{p\text{ micro}} = 0$, donc $U = E_{c\text{ micro}}$.
- L'énergie cinétique moyenne d'une particule ponctuelle est $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$.
- L'énergie cinétique microscopique est d'un ensemble de N molécules de gaz parfait est : $E_{c\text{ micro}} = N \times \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n N_A k_B T$, avec n la quantité de matière en mole.
- L'énergie interne d'une quantité de matière n d'un gaz parfait est : $U = \frac{3}{2} n R T$, avec $R = N_A k_B = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

Première loi de Joule

La **première loi de Joule** stipule que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Énergie interne d'un gaz parfait

Pour n moles de gaz parfait : $U = n \times C_{vm} \times T$

Capacité thermique molaire à volume constant

C_{vm} est la **capacité thermique molaire à volume constant**, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
 $C_v = n C_{vm}$ est la capacité thermique du système des n moles de gaz, en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

De la formule $U = \frac{3}{2} n R T$, on déduit que $C_{vm} = \frac{3}{2} R$. Interprétation (admise) : l'énergie du gaz parfait est égale à $\frac{\nu}{2} n R T$, avec ν le nombre de degrés de liberté de la molécule, soit $C_{vm} = \frac{\nu}{2} R$. La valeur de ν dépend de la nature de la molécule.

- Pour les gaz monoatomiques (dont la molécule est constituée d'un seul atome) : $\nu = 3$ (la molécule peut se déplacer en translation selon les 3 directions de l'espace).
- Pour les gaz diatomiques : $\nu = 5$. La molécule peut se déplacer en translation selon les 3 directions de l'espace, et peut tourner sur elle-même selon deux directions.
- Pour les gaz triatomiques ou plus : $\nu > 5$.

Capacité thermique molaire à volume constant

Pour les gaz monoatomiques : $C_{vm} = 3R/2$.
Pour les gaz diatomiques : $C_{vm} = 5R/2$.

Variation d'énergie interne d'un gaz parfait

La variation d'énergie interne d'un gaz parfait entre un état initial de température T_{ini} et un état final de température T_{fin} est :

$$U_{\text{fin}} - U_{\text{ini}} = C_v (T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}}) \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta U = n C_{vm} \Delta T}$$

Démonstration (à connaître)

Énergie emmagasinée par un gaz

Soit 1 mol de gaz, assimilé à un gaz parfait, enfermé dans une enceinte. Le gaz est initialement à 300 K, et on le porte à 400 K. Calculer l'énergie emmagasinée par le gaz dans le cas :

- de l'hélium He,
- de l'air (mélange de N_2 et de O_2),
- de la vapeur d'eau ($C_{vm} = 25,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

4 Modèle de l'état condensé

4.1 Description thermodynamique de l'état condensé

Dans un état condensé (solide ou liquide), les entités sont au contact les unes des autres.

- Du fait de la répulsion entre les nuages électroniques des atomes, il est très difficile de rapprocher davantage les entités.
- Du fait des forces attractives qui maintiennent la cohésion du liquide ou du solide, il est très difficile d'écartier les entités les unes des autres.

Modèle des sphères dures

En première approximation, les solides et les liquides se comportent comme un ensemble de sphères dures au contact les unes des autres.

Volume d'une phase condensée

En première approximation, une phase condensée est indilatable et incompressible : son volume est constant.

Paramètres d'états d'une phase condensée

La description d'une phase condensée peut se faire à l'aide des paramètres d'état :

- température T ,
- volume V supposé constant.

Pour ce qui est de la pression :

- elle varie dans un liquide (voir le cours sur la statique des fluides),
- elle peut être définie dans un solide.

Masse volumique de l'eau liquide

La masse volumique de l'eau liquide à 4 °C sous pression atmosphérique est $\rho = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. En première approximation, cette valeur est approximativement valable à toute température entre 0 °C et 100 °C.

Densité d'une phase condensée

La densité d'une phase condensée de masse volumique ρ est : $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau liq}}}$.

Les densités des phases condensées sont typiquement entre 0,5 (liquides ou solides très peu denses) et 20 (métaux très denses).

4.2 Énergie interne d'une phase condensée

Un solide ou un liquide étant un système divariant, son énergie interne dépend *a priori* de deux paramètres d'état, par exemple T et V . Le volume étant constant, il n'influe pas sur la variation de l'énergie interne.

Variation d'énergie interne d'une phase condensée

La variation d'énergie interne d'une phase condensée ne dépend que de la variation de température :

$$U_{\text{fin}} - U_{\text{ini}} = C (T_{\text{fin}} - T_{\text{ini}}) \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta U = C \Delta T}$$

avec C la **capacité thermique** en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Capacité thermique molaire et massique

La capacité thermique dépend de la taille du système :

- $C = n \times C_m$ avec C_m la capacité thermique molaire en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
- $C = m \times c$, avec c la capacité thermique massique en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Variation d'énergie interne de l'eau liquide

On porte 1 kg d'eau liquide de la température 10 °C à la température 50 °C. Calculer la variation d'énergie interne, sachant que $c_{\text{liq}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Variation d'énergie interne de l'eau solide

On porte 1 kg d'eau solide de la température -50 °C à la température -10 °C. Calculer la variation d'énergie interne, sachant que $c_{\text{sol}} = 2,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Variation d'énergie interne d'un mélange

Calculer l'énergie dégagée par le refroidissement de 500 °C à 20 °C d'un mélange de 30 g de cuivre et 20 g d'or. On donne : $c_{\text{Cu}} = 0,385 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{\text{Au}} = 0,129 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Capacité thermique d'un mélange

La capacité thermique d'un système est la somme des capacités thermiques de ses parties.