

1 – ÉTATS DE LA MATIÈRE

Plan du chapitre

1 États physiques de la matière	2
1.1 Phases physiques	2
1.2 Solides, liquides et gaz	3
1.3 Classification des états de la matière	5
2 Description thermodynamique d'un système	6
2.1 Système thermodynamique	6
2.2 Paramètres d'état	7
2.3 Équations d'état, variance	8
2.4 Force pressante, pression	8
2.5 Température	10
3 Modèle du gaz parfait	12
3.1 Équation d'état des gaz parfaits	12
3.2 Interprétation à l'échelle moléculaire	17
3.3 Énergie interne d'un gaz parfait	17
4 Modèle de l'état condensé	19
4.1 Description thermodynamique de l'état condensé	19
4.2 Énergie interne d'une phase condensée	20
Exercices	22
Travaux dirigés	25

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

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>E.1. Description microscopique et macroscopique d'un système</p> <p>Caractérisation d'un système thermodynamique.</p> <p>Système thermodynamique. Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique. État d'équilibre thermodynamique.</p>	<p>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.</p>
<p>Gaz parfait</p> <p>Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température, pression. Équation d'état du gaz parfait.</p> <p>Énergie interne du gaz parfait. Extensivité de l'énergie interne. Capacité thermique à volume constant d'un gaz considéré comme parfait.</p>	<p>Exploiter l'équation d'état pour décrire le comportement du gaz.</p> <p>Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait, l'expression de la capacité thermique étant fournie.</p>
<p>Phase condensée indilatable incompressible</p> <p>Modèle de la phase condensée indilatable incompressible.</p> <p>Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée indilatable et incompressible.</p>	<p>Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible en fonction de sa température.</p>

1 États physiques de la matière

1.1 Phases physiques

Phase physique

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

Système homogène et système hétérogène

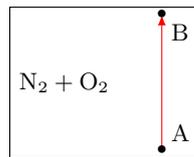
Un système constitué d'une unique phase est **homogène**.

Un système constitué de plusieurs phases est un système est **hétérogène**.

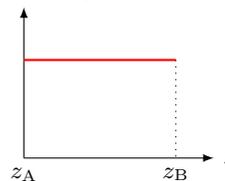
Un mélange gazeux est homogène

Un système gazeux est toujours homogène : à l'état gazeux, les molécules se mélangent toujours.

Pour un faible volume de gaz, la pression, la masse volumique, la température sont uniformes (= identiques en tout point du système).

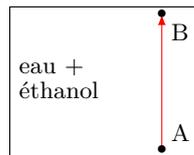


masse volumique

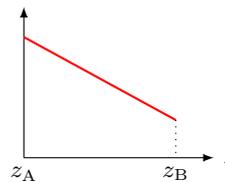


Un mélange liquide peut être homogène

Un mélange liquide d'eau et d'éthanol constitue une seule phase physique ; les deux liquides sont **miscibles**. Pour un faible volume, la température est uniforme, la pression varie de façon continue.

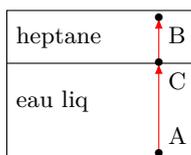


pression

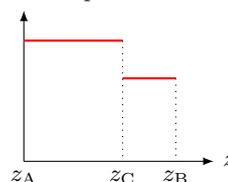


Un mélange liquide peut être hétérogène

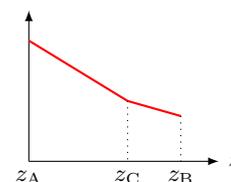
Un mélange d'eau et d'heptane est hétérogène ; les deux liquides sont **non miscibles**. La masse volumique présente une discontinuité au passage de l'interface entre les deux liquides.



masse volumique

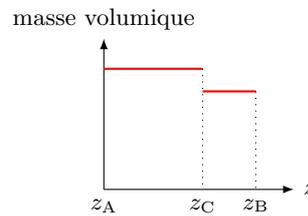
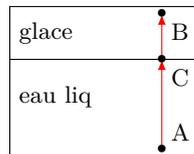


pression



Un système constitué d'un corps pur peut être hétérogène

Eau liquide surmontée de glace : la masse volumique présente donc une discontinuité à l'interface liquide-solide.



Un mélange solide est généralement hétérogène

Le granit comporte des domaines de quartz, de feldspath et de mica, qui constituent autant de phases solides.

Il existe des mélanges solides homogènes : alliages métalliques.

Application 1 : vinaigrette

Une vinaigrette est réalisée usuellement en mélangeant de l'huile, du vinaigre (solution aqueuse diluée d'acide éthanoïque), du sel et du poivre. Le système obtenu est-il homogène ? Si non, identifier les différentes phases. La réponse change-t-elle si on mélange très vigoureusement la vinaigrette ? Justifier.

Application 2 : solutions liquides

Une mare d'eau de mer est laissée au soleil. Que dire de l'homogénéité du système au cours du temps ? Identifier les phases en présence.

Solutions solides

Le laiton (alliage de cuivre et de zinc) est-il un système homogène ? Même question pour le béton.

1.2 Solides, liquides et gaz

Dans une phase, un composé (pur ou mélange) se trouve dans un certain état physique. Il existe de nombreux états physiques, mais seuls trois sont usuels : solide, liquide et gaz.

1.2.1 État solide

État solide

Un 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.

Dans un solide, un atome vibre autour d'une position moyenne, mais ne se déplace pas (en moyenne) par rapport à ses voisins. Un solide possède une **forme propre**.

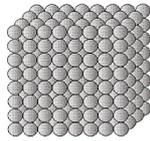
Solide cristallin et solide amorphe

Dans un solide cristallin = un cristal, l'arrangement des atomes est régulier sur une longue distance.
Dans un solide amorphe, l'arrangement des atomes à longue distance n'est pas régulier.

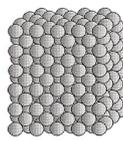
Cristaux métalliques

Association d'atomes liés par une « interaction métallique », qui ne peut être modélisée que dans un cadre quantique.

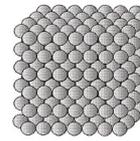
Les empilements peuvent se faire selon différentes géométries, dont les trois plus courantes sont : cubique I, cubique F et hexagonale.



FER (à 900°C)
CHROME
ETAIN
TUNGSTÈNE...



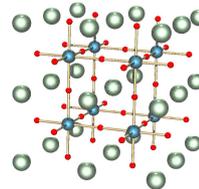
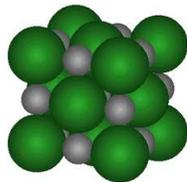
FER (à 900°C)
CUIVRE
OR
ALUMINIUM...



ZINC
MAGNÉSIE
CADMIUM
BERYLLIUM...

Cristaux ioniques

Empilements de cations et d'anions liés par des interactions électrostatiques : exemple de NaCl (à gauche) et du titanate de baryum BaTiO_3 (perovskite à droite).



Cristaux covalents

Empilement d'atomes associés les uns aux autres par des liaisons covalentes : diamant (à gauche) et graphite (à droite).



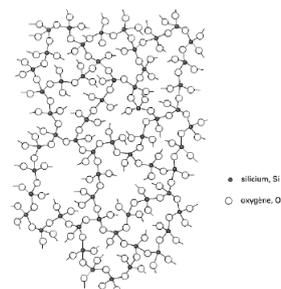
Cristaux moléculaires

Empilement de molécules liées entre elles par des interactions de faible énergie :

- liaisons hydrogène (ex : glace d'eau),
- interactions de Van der Waals (ex : molécules S_8 dans le soufre solide).

Solide amorphe

Empilement irrégulier généralement issu d'une solidification rapide d'un liquide : cas du verre (silicate amorphe).



1.2.2 États liquide et gazeux

État liquide

Un liquide est constitué d'entités au contact les unes des autres, mais dont les positions relatives ne sont pas fixes.

Les entités sont en mouvement permanent de translation les unes par rapport aux autres. Un liquide n'a pas de forme propre, mais épouse celle du récipient qui le contient.

État gazeux

Un gaz est constitué d'entités qui ne sont pas au contact les unes des autres, et en agitation permanente les unes par rapport aux autres.

Un gaz occupe tout l'espace disponible : 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

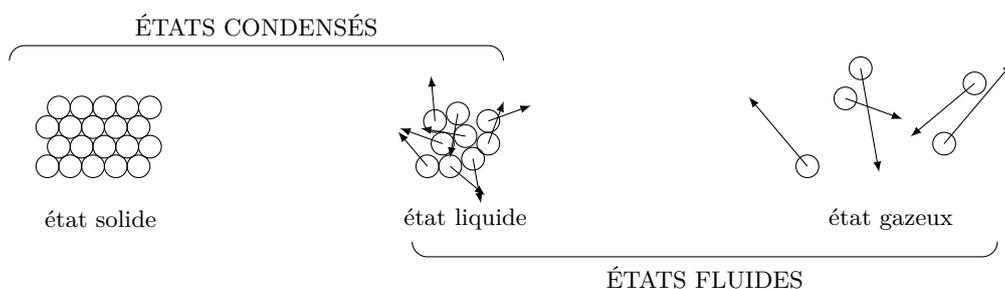
Classement par critère d'ordre

- Dans un **état ordonné**, les entités occupent des positions fixes.
- Dans un **état désordonné**, les entités sont mobiles.

Classement par critère de compacité

- Dans un **état condensé**, les entités sont au contact les unes des autres : distance entre deux entités voisines de l'ordre de 0,1 nm.
- Dans un **état non condensé**, les entités ne sont pas au contact : distance entre deux entités voisines de l'ordre de 1000 fois la taille d'un atome (100 nm).

Classement des états de la matière



Dilatabilité et compressibilité

L'état gazeux est **dilatable et compressible** : la distance entre les entités peut varier beaucoup.

Les états liquide et solide sont **quasiment indilatables et incompressibles** : les distances entre les entités ne peuvent que très peu varier.

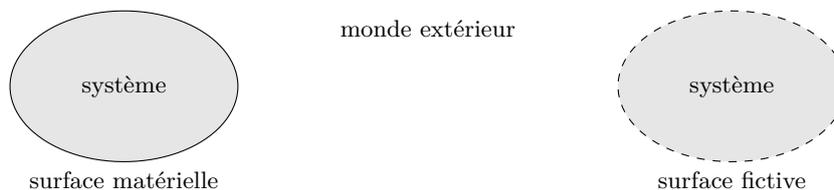
2 Description thermodynamique d'un système

2.1 Système thermodynamique

Système

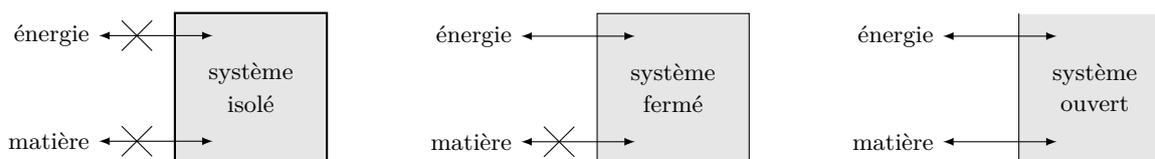
Le **système thermodynamique** est la portion de l'espace qu'on étudie. Le reste de l'univers est le **monde extérieur**.

Le système et le monde extérieur sont séparé par une frontière réelle ou fictive.



Échanges entre le système et le monde extérieur

- Un système **isolé** ne peut échanger ni matière ni énergie avec le monde extérieur.
- Un système **fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le monde extérieur.
- Un système **ouvert** peut échanger matière et énergie avec le monde extérieur.



Un système peut être étudié à plusieurs échelles.

- À l'échelle microscopique (en réalité l'échelle moléculaire ou atomique), il faut connaître le comportement de chaque atome du système. Il est impossible de faire des calculs portant sur typiquement 10^{23} entités.
- À l'échelle macroscopique, on étudie le système global. Si le système est grand, l'étude est impossible car les grandeurs (température, composition) sont différentes en différents points du système.

L'échelle mésoscopique

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

- 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.

On peut déduire les propriétés du système en supposant qu'il est la juxtaposition d'un grand nombre de cellules mésoscopiques.

2.2 Paramètres d'état

Paramètres d'état

Les grandeurs qui caractérisent l'état d'un système sont les **grandeurs d'état = variables d'état = paramètres d'état = fonctions d'état** du système.

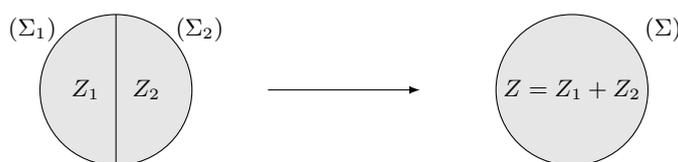
Exemple de paramètres d'état : masse, température, pression, volume, indice de réfraction, charge électrique, potentiel électrique, aimantation, etc. Les paramètres d'état pertinents dépendent du système étudié. Les paramètres d'état se rangent en deux catégories : extensifs et intensifs.

Grandeurs 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.

Additivité d'une grandeur extensive

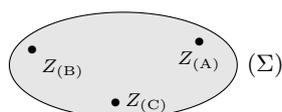
Une grandeur extensive Z est **additive** : la valeur de Z pour le système total (Σ) est la somme des valeurs de Z de chacune des parties du système : $Z_{\Sigma} = Z_{\Sigma_1} + Z_{\Sigma_2}$.



Exemples de grandeurs extensives

Grandeurs intensives

Une **grandeur intensive** est définie indépendamment de la taille du système et prend une valeur en chaque point du système.



Variable intensive uniforme

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.



Exemples de grandeurs intensives

Application 3 : la concentration est-elle intensive ou extensive ?

On considère deux systèmes homogènes identiques, comportant chacun une quantité de matière n d'une certaine substance dans un volume V . En raisonnant sur la réunion de ces deux systèmes, déterminer si la concentration est un paramètre intensif ou extensif.

Application 4 : grandeurs molaires et grandeurs volumique

Montrer qu'une grandeur molaire quelconque (c'est-à-dire une grandeur qui s'exprime en quelque chose par mole : masse molaire, volume molaire, etc) est une grandeur intensive.
Montrer qu'une grandeur volumique quelconque (c'est-à-dire une grandeur qui s'exprime en quelque chose par mètre cube : concentration, masse volumique, etc) est une grandeur intensive.

2.3 Équations d'état, variance

Les variables d'état d'un système ne sont pas indépendantes, mais s'influencent les unes les autres.

Équation d'état

Une équation d'état est une relation mathématique entre les variables d'état d'un système.

Les équations d'état peuvent être :

- explicite (on sait les écrire),
- implicite (on ne sait pas les écrire).

Variance

La **variance** est le nombre de paramètres intensifs qu'il suffit de fixer pour que tous les autres soient fixés.

Systèmes divariants

La plupart des systèmes usuels sont divariants : gaz, liquide, ruban de caoutchouc, membrane d'une bulle de savon, fil de torsion, matériau supraconducteur, etc. Si 2 paramètres intensifs sont fixés, tous les autres le sont (par les équations d'état).

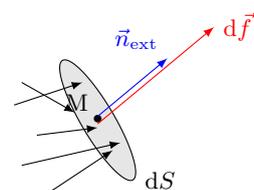
2.4 Force pressante, pression

2.4.1 Définition de la pression en un point

Soit une très petite surface dS (**surface élémentaire = élément de surface**), autour d'un point M et au contact d'un fluide au repos. Le très grand nombre de chocs des particules de fluide sur la surface est modélisé par une force pressante élémentaire :

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

où $P_{(M)}$ est la **pression du fluide** au point M .



La pression peut être définie en l'absence de surface matérielle : la force pressante en un point est la force que subirait une surface dS qu'on mettrait en ce point.

Propriété de la pression

La pression est une grandeur intensive, définie en chaque point du système.

Unité de la pression

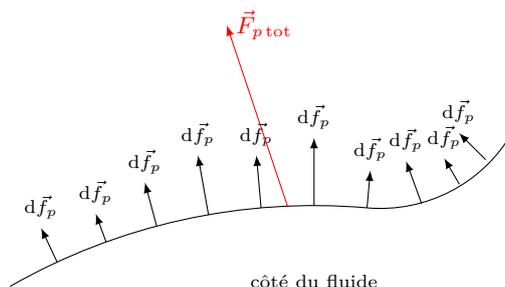
Unité du système international : le pascal, avec $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

Unité usuelle : le bar avec $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Anciennes unités : l'atmosphère ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$), le torr ou millimètre de mercure ($760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$).

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

Une surface macroscopique S peut toujours être décomposée en une juxtaposition de surfaces élémentaires dS . 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 :

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

Pour faire le calcul, il faut connaître la forme de la surface et la pression en chaque point. Pour une surface plane (\vec{n}_{ext} identique en tout point), soumise à une pression uniforme (la même en tout point au contact de la surface) :

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

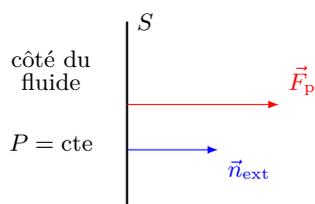
Force pressante sur une surface plane soumise à une pression uniforme

Soit une **surface plane** S soumise à une **pression uniforme** P ; la force pressante exercée par le fluide sur cette surface est :

$$\vec{F}_p = P S \vec{n}_{\text{ext}}$$

\Rightarrow

$$P = \frac{\|\vec{F}_p\|}{S}$$



Application 5 : force pressante exercée sur le sol

La pression atmosphérique au niveau du sol est d'environ $1 \cdot 10^5$ Pa. Évaluer la force pressante que l'atmosphère exerce sur 1 m^2 de sol. Même question à la surface de Mars (pression au sol d'environ 600 Pa) et de Vénus (pression au sol d'environ $9,3 \cdot 10^6$ Pa).

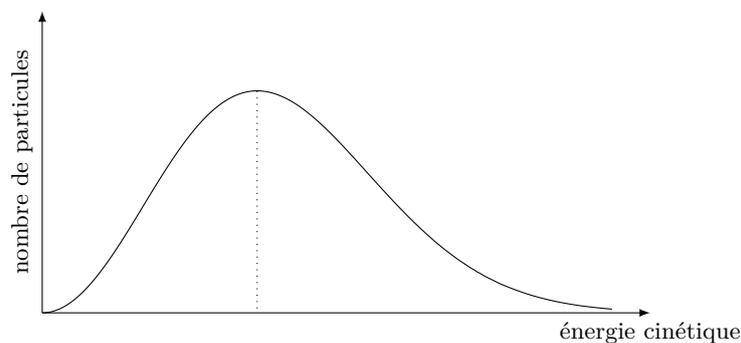
2.5 Température

2.5.1 Définition

À l'échelle moléculaire, toutes les entités du système (molécules d'un gaz ou d'un liquide, atomes d'un solide) ont des mouvement de translation, de rotation et de vibration. Chaque entité a donc une énergie cinétique qui varie au cours du temps au hasard des chocs

Dans un système à l'équilibre, la courbe représentative du nombre de particules en fonction de l'énergie cinétique a une forme « en cloche ». Le maximum de cette courbe correspond à l'énergie cinétique la plus probable.

Température d'un système

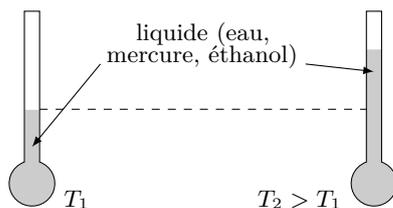


La température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne d'agitation des particules du système $\langle E_c \rangle$: $\langle E_c \rangle = \frac{\nu}{2} k_B T$, avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ une constante universelle appelée la **constante de Boltzmann** et ν un paramètre qui dépend de la nature des particules.

Propriété de la température

La température est une grandeur intensive.

2.5.2 Échelle de température à deux points fixes



Dans un thermomètre à mercure ou à alcool, on crée une échelle de température à deux points fixes :

- on postule une augmentation du volume proportionnel à la température,
- on choisit arbitrairement une valeur du 0 (par exemple 0°C , fusion de l'eau sous pression atmosphérique),
- on choisit arbitrairement une seconde valeur (par exemple 100°C , ébullition de l'eau sous pression atmosphérique),
- on divise l'intervalle en graduations régulières.

Problèmes posés par une échelle de température à deux points fixes

La valeur 0 n'a pas de sens physique.
Le rapport de deux températures n'a pas de sens physique.

2.5.3 Échelle absolue de température

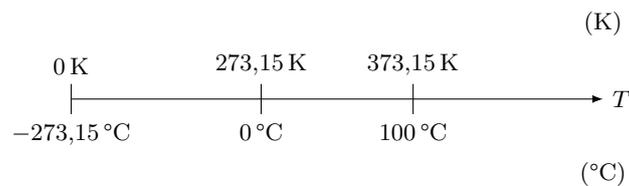
Échelle absolue de température

L'échelle absolue de température est à un point fixe : 0 K correspond au repos complet des particules.
Le point 0 K a un sens physique.
Le rapport de deux températures absolues a un sens physique.

Lien avec l'échelle celsius

On choisit de graduer l'échelle absolue de sorte qu'une variation de 1 K corresponde à une variation de 1 °C :

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



Application 6 : conversion de température

La température d'ébullition de l'hélium sous pression atmosphérique est $-268,95^\circ\text{C}$. Que vaut cette valeur dans l'échelle absolue de température ?
La température d'ébullition du dioxygène est 90 K et celle du diazote est 77 K. Calculer la température, en °C, à laquelle il faut refroidir de l'air pour le liquéfier.

3 Modèle du gaz parfait

3.1 Équation d'état des gaz parfaits

3.1.1 Énoncé et applications

Paramètres pertinents d'un gaz

Les propriétés thermoélastiques d'un gaz (= qui relient les propriétés mécaniques à la température) dépendent de 4 paramètres d'état :

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

Paramètres intensifs décrivant le gaz

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 .

Un gaz étant un système divariant, il suffit de fixer 2 paramètres intensifs pour qu'ils soient tous fixés. Or il y a 3 paramètres intensifs qui décrivent le gaz, donc ils sont reliés par 1 équation d'état.

Modèle du gaz parfait

On constate expérimentalement que les gaz à basse pression (jusqu'à quelques 10^5 Pa) peuvent être décrits avec une bonne approximation par la même équation d'état.

Un gaz qui suivrait parfaitement cette équation est qualifié de **gaz parfait**.

Équation d'état du gaz parfait

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

$$\boxed{PV = nRT} \quad \text{avec} \quad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Application 7 : une autre expression de l'équation d'état du gaz parfait

Récrire l'équation d'état du gaz parfait en utilisant les paramètres T , P et V_m le volume molaire.

Volume molaire d'un gaz parfait

À pression atmosphérique $1,013 \text{ Pa}$ et à la température de 0°C , le volume molaire d'un gaz parfait vaut $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Démonstration (à connaître)

Estimation de la quantité de matière d'air dans la salle de classe

Application 8 : Volume molaire d'un gaz parfait

Déterminer le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions standard : $1 \cdot 10^5$ Pa et 25°C .

Masse volumique d'un gaz parfait

Exprimer la masse volumique d'un gaz parfait de masse molaire M en fonction de T et P .

3.1.2 Isothermes d'un gaz parfait

On fait subir à une quantité donnée d'un gaz parfait une transformation isotherme = à température constante. Le terme nRT est alors constant.

Loi de Boyle-Mariotte

Pour une transformation isotherme d'une quantité donnée de gaz parfait :

$$PV = \text{cte}$$

Application

À température constante, on divise par 2 le volume d'une enceinte contenant un gaz parfait. Que devient la pression ?

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).

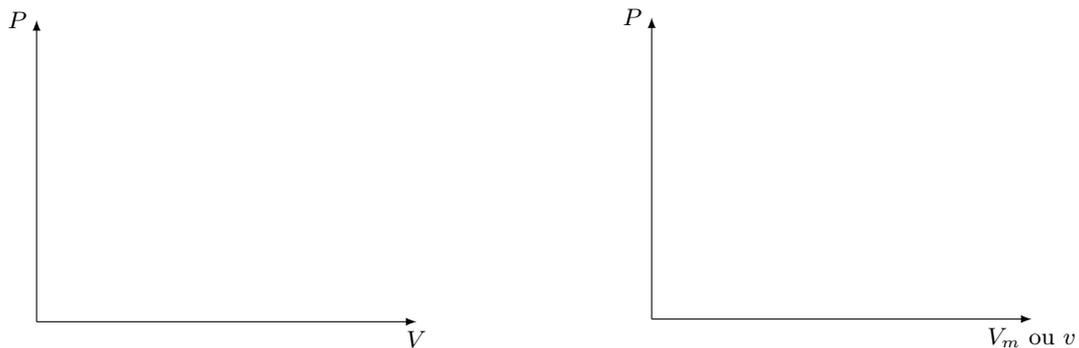
Isothermes

On appelle **isotherme** la courbe représentant une transformation ayant lieu à température constante.

Isothermes d'un gaz parfait

Dans le diagramme de Clapeyron ou de Watt, les isothermes d'un gaz parfait sont des branches d'hyperboles.

Diagrammes de Watt et de Clapeyron



3.1.3 Mélange de gaz parfaits

Soit un mélange de N gaz (assimilables à des gaz parfaits) dans un volume V . On note :

- n_k la quantité de matière du gaz n° k ,
- $n = n_1 + n_2 + \dots + n_N$ la quantité de matière totale.

Fraction molaire

La **fraction molaire** du gaz n° k , notée x_k est la proportion molaire de ce gaz dans le mélange, soit :

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

Pression partielle

La **pression partielle** P_k du gaz n° k est 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 (**loi de Dalton**) :

$$P = \sum_{j=1}^N P_j$$

Application 9 : somme des fractions molaires

Que vaut la somme des fractions molaires de tous les gaz du mélange ?

Application 10 : lien entre pression partielle et pression totale

Exprimer la pression partielle P_k du gaz n° k en fonction de la pression totale et de sa fraction molaire.

Équation d'état dans un mélange de gaz parfaits

Si un gaz parfait est un mélange de gaz, chaque gaz obéit à l'équation d'état des gaz parfaits. Pour le gaz k de pression partielle P_k et de quantité de matière n_k :

$$P_k = \frac{n_k RT}{V}$$

Démonstration (à connaître)

Masse molaire de l'air

La masse molaire de l'air est la moyenne pondérée des masses molaires de ses constituants.

Démonstration (à connaître)

Valeur numérique de la masse molaire de l'air

Masse volumique de l'air

Calculer la masse volumique de l'air à 20 °C et sous la pression $1 \cdot 10^5$ Pa.

Application 11 : Densité d'un gaz parfait

La densité d'un gaz est 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.

Montrer que la masse volumique d'un gaz de masse molaire M (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est approximativement $d = M/29$.

3.1.4 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.

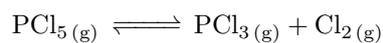
Dissociation avec formation d'un gaz

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 ($C_{vm} = 25,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Application 12 : variation d'énergie interne d'un gaz

On considère une masse $m = 20 \text{ g}$ d'un gaz parfait monoatomique de masse molaire $M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et de capacité thermique molaire à volume constant $C_{vm} = 3R/2$. On chauffe le gaz de la température $T_1 = 10^\circ\text{C}$ à la température $T_2 = 20^\circ\text{C}$.

Calculer la variation d'énergie interne du gaz.

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'écarter 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 $c_{\text{sol}} = 2,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Application 13 : lien entre la capacité thermique massique et molaire d'un constituant chimique

À l'aide d'une analyse dimensionnelle, déterminer la relation entre C_{vm} et c pour un corps pur. Calculer la capacité thermique molaire de l'eau liquide et de l'eau solide.

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.

Application 14 : énergie nécessaire à l'échauffement d'un métal

Calculer l'énergie à fournir pour porter 100 g de fer initialement à 20 °C jusqu'à sa température de fusion $T_f = 1535 \text{ °C}$. La capacité thermique massique du fer solide est $c = 0,46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (supposée constante sur tout l'intervalle de température étudié).

Exercices

Application du cours

Exercice 1 : pression exercée sur une surface

1. Rappeler la relation entre la pression et la force pressante qu'un fluide de pression uniforme P exerce sur une surface. Généraliser la notion de pression, en considérant la force exercée par un système quelconque (pas nécessairement fluide) dans une direction normale (perpendiculaire) à une surface plane.
2. On considère un-e élève de BCPST, posé-e à plat sur ses deux pieds. Évaluer la force qu'il-elle exerce sur le sol, puis la pression exercée sur la surface du sol recouverte par les pieds.
3. Que se passe-t-il si le sol est une couche de neige fraîche ? La force exercée sur le sol est-elle différente si les pieds sont fixés à des raquettes ? Quel est alors le rôle de celles-ci ? Donner une interprétation qualitative à l'échelle atomique. Application : pourquoi l'éléphant a-t-il des pieds larges, alors que la gazelle peut se contenter de pattes fines ?

Exercice 2 : échelle de mesure à deux points fixes

On considère une échelle arbitraire de mesure de la taille t d'un individu de la façon suivante : on prend pour valeur $t_1 = 0$ la taille moyenne des bébés à la naissance, et on attribue la valeur $t_2 = 100$ à la taille moyenne des hommes adultes. L'échelle de taille est divisée en 100 parties égales entre ces deux valeurs.

1. Donner un ordre de grandeur de t_1 et t_2 dans l'échelle métrique de mesure des tailles.
2. Quel est le rapport de taille approximatif entre un adulte et un bébé ? Retrouve-t-on ce résultat avec l'échelle métrique de taille ? avec l'échelle arbitraire définie ci-dessus ?
3. Conclure sur la pertinence de faire le rapport de deux grandeurs repérées sur une échelle à deux points fixes. Conséquence pour la grandeur température ?

Exercice 3 : échelle Fahrenheit

L'échelle de température proposée par le physicien allemand Fahrenheit au début du 18^e siècle, est une échelle à deux points fixes :

- la valeur 0 °F est la température la plus basse qu'il a enregistrée pendant l'hiver 1708-1709 à Dantzig (actuellement Gdansk en Pologne),
- la valeur 96 °F correspond à la température du sang d'un cheval¹.

Dans son échelle, la température de fusion de l'eau correspond à 32 °F, et la température d'ébullition de l'eau à 212 °F.

1. Déterminer la correspondance entre les températures exprimées en °C et les températures exprimées en °F.
2. Que valent les températures 0 °F et 96 °F exprimées en °C ? Commentaire ?
3. Déterminer la température pour laquelle les deux échelles donnent la même valeur numérique.

Exercice 4 : pression dans un pneumatique

Un pneumatique d'automobile est gonflé à une pression $P_1 = 1,65 \cdot 10^5$ Pa un jour d'hiver où la température est $T_1 = -5$ °C.

En supposant qu'aucune fuite n'a lieu, et en faisant une hypothèse raisonnable sur le volume du pneumatique, quelle est la pression du pneu si la température monte à $T_2 = 35$ °C ?

Exercice 5 : masse volumique du mercure

La masse volumique du mercure liquide sous la pression atmosphérique varie avec la température selon la relation expérimentale :

1. La valeur 96 vient historiquement de ce qu'il avait initialement voulu construire une échelle divisée en 12 parties, mais il avait finalement subdivisé chacune des 12 parties en 8 parties.

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \mu(T - T_0)}$$

où $\rho_0 = 13\,595,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ est la masse volumique à $T_0 = 273 \text{ K}$ et $\mu = 1,818 \cdot 10^{-4} \text{ SI}$ est le coefficient de dilatation volumique.

1. Déterminer l'unité de μ .
2. Calculer la masse volumique du mercure liquide à 20°C sous la pression atmosphérique. Quelle hypothèse peut-on faire sur le mercure liquide ?

Entraînement

Exercice 6 : variation de la pression d'un gaz parfait

On considère deux ballons de volumes V_1 et V_2 , reliés par un tuyau de volume négligeable. Ils sont remplis de n moles de diazote, assimilé à un gaz parfait. La pression intérieure est $P = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, et la température est $T = 100^\circ\text{C}$. On porte un des ballons à la température $T' = 0^\circ\text{C}$, l'autre restant à T .

Calculer la nouvelle pression P' à l'intérieur du système. Faire l'application numérique dans le cas où $V_1 = V_2$.

Exercice 7 : dissociation en phase gazeuse

Dans un récipient de volume $V = 1,0 \text{ L}$, initialement vide et à la température de 25°C , on introduit du dibrome gazeux $\text{Br}_{2(\text{g})}$ jusqu'à atteindre une pression de $0,25 \text{ bar}$. On introduit ensuite de l'argon $\text{Ar}_{(\text{g})}$ jusqu'à ce que la pression atteigne 1 bar .

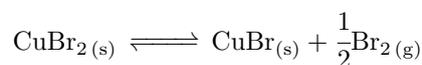
1. Calculer les quantités de matière de dibrome et d'argon introduites.

Le récipient est porté à 1500°C , température à laquelle on observe la dissociation du dibrome en atomes de brome $\text{Br}_{(\text{g})}$. À l'équilibre, la pression à l'intérieur de l'enceinte est $P = 6,3 \text{ bar}$.

2. Proposer une équation bilan pour la réaction.
3. Déterminer la valeur de l'avancement à l'équilibre. En déduire les pressions partielles de chacun des constituants du mélange se trouvant dans l'enceinte.
4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de dissociation du dibrome à 1500°C .

Exercice 8 : étude d'une rupture d'équilibre

À 200°C , la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 0,225$ pour la réaction :



On introduit $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{CuBr}_{2(\text{s})}$ dans un récipient de volume $V = 1 \text{ L}$ maintenu à 200°C .

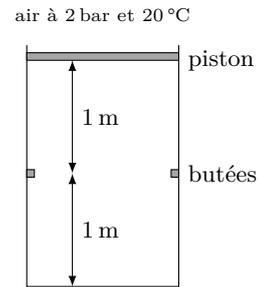
1. Déterminer l'avancement à l'équilibre.

À partir de cet état, on augmente le volume de l'enceinte contenant le gaz, en maintenant la température constante.

2. Établir la relation entre l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} et le volume de l'enceinte.
3. Déterminer à partir de quel volume il n'y a plus d'équilibre.

Exercice 9 : refroidissement d'un gaz parfait

Un cylindre vertical est fermé par un piston de masse négligeable pouvant coulisser sans frottement. Il contient de l'air, assimilé à un gaz parfait, à la pression de 2 bar et à la température 500 °C. La hauteur du cylindre est alors égale à 2 m. On place ce cylindre dans une enceinte de pression constante égale à 2 bar et de température constante égale à 20 °C. On suppose d'une part que les parois du cylindre laissent passer la chaleur, et d'autre part que la transformation subie par le gaz contenu dans le cylindre est lente de sorte que la pression soit bien définie à tout instant dans l'enceinte.



1. Comment la température du gaz dans l'enceinte évolue-t-elle ? Si le volume restait constant, comment la pression dans l'enceinte évoluerait-elle ? En déduire alors que le piston descend. Quelle est la température lorsqu'il atteint les butées à 1 m du fond du cylindre ? Indice ²
2. Quelle est la pression intérieure lorsque la température atteint 20 °C ? Indice ³

Exercice 10 : états fluides condensé et non condensé

1. Calculer le nombre de molécules d'eau présentes dans un volume $V = 1 \mu\text{m}^3$ d'eau liquide et dans le même volume d'eau vapeur dans les conditions habituelles. Indice ⁴
2. Dans chacun des deux cas (liquide et gaz), calculer le volume moyen occupé par chacune des molécules. Comparer avec la dimension d'une molécule d'eau (environ 0,4 nm) et conclure.

Exercice 11 : accumulation d'énergie

En utilisant des valeurs numériques approximatives mais réalistes, comparer l'énergie accumulée par un système de volume invariable 1 m^3 et initialement dans les conditions habituelles à la surface de la Terre, lors d'une élévation de sa température de 10 K dans les deux cas suivants :

- le système est un gaz parfait,
- le système est un métal.

Ordre de grandeurs des capacités thermiques molaires :

gaz parfait : $C_{vm} \approx 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

métal : $c \approx 1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Indice ⁵

2. À l'aide des conclusions obtenues, déterminer quel est le paramètre qui reste constant, sachant que si le cylindre descend lentement, on peut considérer que les forces qui s'exercent sur les deux faces du cylindre sont quasiment égales.
3. Quelle est le paramètre qui reste constant ?
4. Faire des hypothèses sur les données manquantes.
5. Rechercher dans le cours les ordres de grandeur de la masse volumique d'un gaz et d'une phase condensée.

Travaux dirigés

Exercice 1 : compressibilité des fluides

On considère une mole d'eau, initialement à la pression $P_0 = 1,0 \cdot 10^5$ Pa et à la température $T_0 = 298$ K. On double la pression en maintenant la température constante, et on cherche à déterminer la variation relative de volume de l'eau, soit $\Delta V/V_0$, où V_0 est le volume initial.

1. Dans le cas où l'eau est sous forme vapeur, assimilée à un gaz parfait, calculer son volume initial, son volume final et la variation relative de volume.
2. Même question si l'eau est liquide. On admet que, pour une transformation à température constante, $\Delta v = -\chi_T \times v_0 \times \Delta P$, où v est le volume massique de l'eau liquide.

Masse molaire de l'eau :	$M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'eau liquide :	$\rho = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Coefficient de compressibilité isotherme :	$\chi_T = 5,0 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$

Exercice 2 : gonflage d'un pneumatique

Un réservoir de volume $V_0 = 80$ L est rempli d'air à la pression initiale $P_0 = 15 \cdot 10^5$ Pa. On l'utilise pour gonfler des pneumatiques de volume $V_p = 20$ L, initialement vides. Le pneumatique est gonflé lorsque la pression intérieure atteint $P_p = 1,6 \cdot 10^5$ Pa.

1. Dans le cas où le gonflage se fait de façon isotherme, quelle est la pression dans le réservoir lorsqu'on a gonflé un premier pneu ? Exprimer la pression P_k dans le réservoir après le gonflage de k pneus.
2. Calculer le nombre maximal N de pneus qu'il est possible de gonfler de façon isotherme.
3. Calculer la pression finale dans le réservoir lorsqu'on a gonflé N pneus. À quelle pression pourrait-on gonfler pneu suivant ? On précise que la pression extérieure est $P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5$ Pa.

Exercice 3 : stockage d'énergie

1. Évaluer l'énergie stockée dans l'atmosphère si sa température moyenne augmente de 1°C .
2. Évaluer l'énergie stockée dans l'océan si sa température moyenne augmente de 1°C .
3. On dit que les océans sont un facteur de régulation du climat. Commenter.

Données :

- masse totale de l'atmosphère : $5,148 \cdot 10^{18}$ kg
- profondeur moyenne de l'océan : 3680 m

Exercice 4 : équilibre en phase gazeuse

La densité d'un gaz est par définition le rapport de la masse volumique de ce gaz à la masse volumique de l'air pris dans les mêmes conditions.

1. En supposant les gaz parfaits, montrer que la densité d'un gaz de masse molaire M est approximativement égale à $d = M/28,8$.

À 250°C et sous une pression constante de 1 bar, on réalise la dissociation du pentachlorure de phosphore dans une enceinte initialement vide, selon l'équilibre d'équation-bilan :



Le mélange gazeux obtenu à l'équilibre a une densité $d = 3,90$.

2. Exprimer les fractions molaires de toutes les espèces en fonction de x_{Cl_2} .
3. Déterminer x_{Cl_2} .
4. En déduire la constante d'équilibre de la réaction à la température de l'expérience.