# $\varphi$ 5 : Systèmes thermodynamiques

*Énergie : conversions et transferts*

## Plan


**I** **Les différents états de la matière** **2**
Les trois états de la matière • Caractéristiques physiques des différents états • Notions de phase • Phases condensées

**II** **Paramètres d'état** **3**
Notions de système • Paramètres d'état et équation d'état • Pression • Température • Différentes échelles d'étude des systèmes • Équation d'état

**III** **Modèle du gaz parfait** **8**
Equation d'état et point de vue macroscopique • Point de vue microscopique du gaz parfait • Mélange de gaz parfaits

**IV** **Limites du modèle du gaz parfait** **10**
Preuves expérimentales • Énergie potentielle d'interaction • Termes correctifs : équations d'état des gaz réels (modèle de Van der Waals)


## Capacités exigibles

**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.
**Exploiter** l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.

## Documents

TD-$\varphi$05

## Exercices

# Notions préliminaires

**Définition 1 : Quelques définitions pour commencer...**

— Un système composé d'un seul type d'espèce est appelé **corps pur**.
— Un **corps pur et simple** est constitué d'un seul type d'élément (ex. : $O_2(g)$).
— Un **corps pur composé** est constitué de plusieurs types d'éléments chimiques (ex. $H_2O(\ell)$).
— Un système constitué de plusieurs espèces chimiques est un **mélange**.

# I Les différents états de la matière

## A) Les trois états de la matière

**État solide**
À l'état solide, les entités constitutives de la matière (atomes métalliques, ions ou molécules) interagissent fortement. Les particules y sont ordonnées. D'un point de vue macroscopique, les solides possèdent un volume propre et ne peuvent s'écouler.

> **Remarque**
> Un même élément peut avoir des phases solides différentes, on parle alors de polymorphisme ou de formes allotropiques.

**État liquide**
À l'état liquide, les interactions sont plus faibles, ainsi c'est un état encore compact mais plus désordonné : les entités élémentaires constitutives du liquide peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres. Les liquides ont un volume limité sans forme propre, il peuvent s'écouler. Il s'agit d'un état fluide.

**État gazeux**
À l'état gazeux, il n'y a quasiment pas d'interaction entre les entités élémentaires, c'est un état de la matière dispersé et désordonné. Un gaz diffuse dans tout l'espace qui lui est offert. Il s'agit d'un **fluide**.

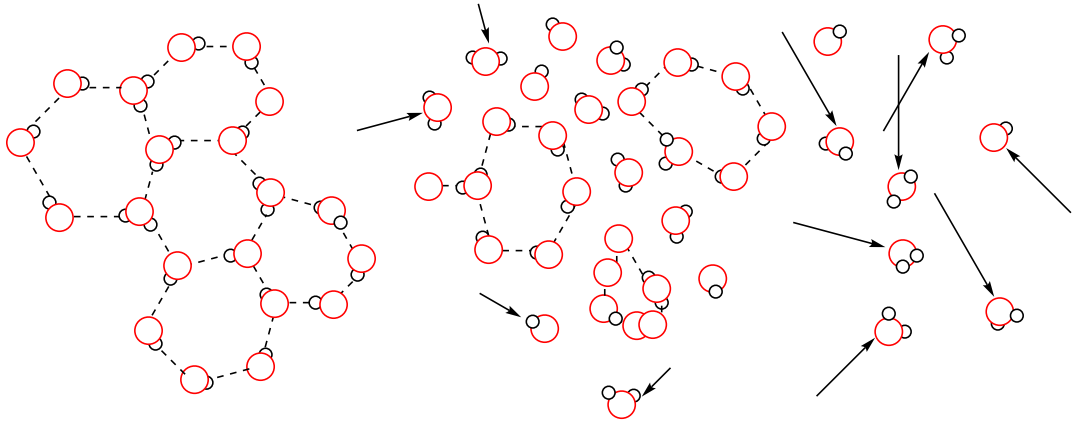



**Figure 1 –** Point de vue microscopique des trois états de la matière de l'eau

## B) Caractéristiques physiques des différents états

Pour donner des ordres de grandeurs de ces caractéristiques physiques, choisissons les gaz et liquide les plus courants : l'air (gaz) et l'eau (liquide) et un solide métallique courant, le cuivre, dans les conditions « usuelles » de température et de pression : $T = 300\,\mathrm{K}$, $p = 10^5\,\mathrm{Pa}$ ($= 1$ bar).

| | Masse molaire $\mathrm{kg\,mol^{-1}}$ | Masse volumique $\mathrm{kg\,m^{-3}}$ | Densité moléculaire $\mathrm{m^{-3}}$ | Dilatation isobare $\alpha/\mathrm{K^{-1}}$ | Compressibilité isotherme $\chi_T/\mathrm{Pa^{-1}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| air | $29 \times 10^{-3}$ | 1,2 | $2.4 \times 10^{25}$ | $3.3 \times 10^{-3}$ | $10^{-5}$ |
| eau | $18 \times 10^{-3}$ | $10^3$ | $3.3 \times 10^{28}$ | $2 \times 10^{-4}$ | $5 \times 10^{-10}$ |
| cuivre | $63.5 \times 10^{-3}$ | $9.0 \times 10^3$ | $8.5 \times 10^{28}$ | $4.6 \times 10^{-5}$ | $8 \times 10^{-12}$ |

avec

— $\alpha$ le coefficient de dilatation isobare qui quantifie la variation du volume du corps pour une variation de température donnée à pression constante

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \frac{\Delta V}{V} \simeq \alpha \Delta T$$

un corps est d'autant moins dilatable que son coefficient de dilatation est faible ;

— $\chi_T$ le coefficient de compressibilité isotherme qui quantifie la variation du volume du corps pour une variation de pression donnée à température constante

$$\chi_T = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Rightarrow -\frac{\Delta V}{V} \simeq \chi_T \Delta p$$

un corps est d'autant moins compressible que son coefficient de compressibilité est faible.

### C) Notions de phase

**Définition 2 : Phase**

**Remarque**

Ainsi, il existe deux types de mélange :

— **homogènes** : constitués d'une seule phase ;

— **hétérogènes** : constitués de plusieurs phases.

### D) Phases condensées

**Définition 3 : Phase incompressible et phase indilatable**

Les phases dites **condensées** (liquide et solide) sont des phases quasi-incompressibles et quasi-indilatables.

## II Paramètres d'état

### A) Notions de système

**Définition 4 : Système**

Il existe 3 catégories de système :

## B) Paramètres d'état et équation d'état

**Définition 5 : Intensivité et extensivité**

## C) Pression

**Définition 6 : Pression**

On appelle pression $p$ d'une force de contact $\vec{F}$ s'exerçant sur une surface $S$ :

**Pression cinétique d'un gaz**

On parle souvent de la pression d'un gaz mais en réalité nous devrions employer l'expression : pression exercée par un gaz car pour définir la pression en un point d'un gaz il faut imaginer une surface élémentaire que l'on placerait en ce point et les chocs des particules de gaz sur cette paroi permettraient de définir la pression.

**Définition 7 : Pression cinétique**

La **pression cinétique** est la pression résultant des chocs des molécules sur une paroi, en supposant qu'elles n'interagissent pas entre elles. La résultante de ces chocs microscopiques apparaît à l'échelle macroscopique comme une force de pression exercée par le gaz, cette force de pression étant proportionnelle à l'énergie cinétique des molécules entrant en collision avec la paroi ainsi qu'à la densité moléculaire $n^\star$.

**Remarque**

— Dans le modèle du gaz parfait, la pression du gaz correspond à la pression cinétique. Cependant, la prise en compte des interactions entre les molécules introduit un terme supplémentaire (voir paragraphe gaz de Van der Waals).

— On parle souvent de la pression d'un gaz comme étant une grandeur caractérisant l'ensemble du système, alors que c'est une grandeur locale. En effet si un système gazeux est en équilibre, dans le champ de pesanteur, dans un récipient de petite taille (d'une hauteur inférieure à 10 cm, *cf.* prochain chapitre) alors la pression est quasi uniforme, mais ce n'est plus le cas si la hauteur du système gazeux est plus grand.

— La notion de pression est aussi élargie aux phases condensées. Au sein d'un liquide ou d'un solide, elle évolue très rapidement avec la profondeur de manière linéaire (*cf.* prochain chapitre).

## D) Température

**Définition 8 : Température et principe zéro de la thermodynamique**

**Différentes échelles de température :**

1. Echelle à deux points fixe : l'échelle en **degré Celsius**.
   La température se mesure grâce à une échelle affine centésimale. Pour définir une échelle affine il faut choisir deux valeurs fixes. Le plus simple est de choisir des valeurs de températures pour des phénomènes physiques reproductibles :
   - température de fusion de l'eau à pression atmosphérique : 0 °C ;
   - température d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique : 100 °C.

   La différence entre les deux températures permet de définir un degré. Cette échelle est celle de Celsius.
2. Échelle de température absolue : température notée, en **Kelvin**, K :
   L'étude expérimentale des gaz supposés parfaits a permis de définir une échelle absolue de température, à un seul point fixe : le point triple de l'eau (point où coexistent les trois états) que l'on a fixé à 273,15 K.
   L'origine de l'échelle de **température absolue**, 0 K, correspond à la température la plus basse pouvant être atteinte, en l'absence totale d'agitation.

**Propriété 1 : Correspondance entre les deux échelles**

$$T(K) = \theta(^\circ\text{C}) + 273,15 \quad (1)$$

## E) Différentes échelles d'étude des systèmes

**Définition 9 : Échelles microscopique/mésoscopique/macroscopique**

**Définition 10 : Paramètres d'état**

**Remarque**

La description d'un système à l'échelle microscopique est fastidieux, il faut connaître l'ensemble des paramètres qui sont parfois difficiles à appréhender (vitesse des molécules, énergie cinétique des particules etc.).

## F) Équation d'état

**Définition 11 : Équation d'état**

Dans le cadre du modèle des phases quasi-incompressibles et quasi-indilatables l'équation d'état d'une phase condensée est :

Ceci n'est donc valable tant que l'on étudie le système dans des gammes étroites de températures et de pressions.

# III Modèle du gaz parfait

## A) Equation d'état et point de vue macroscopique

**Propriété 2 : Équation d'état des gaz parfaits**

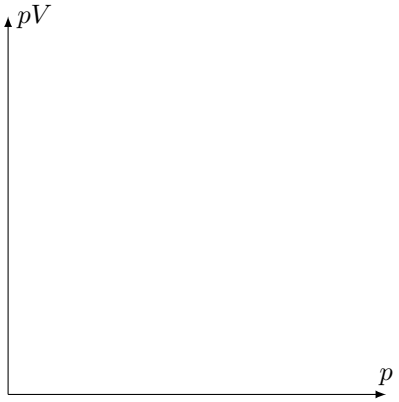
Pour des pressions relativement faibles, un gaz peut satisfaire au modèle du gaz parfait et vérifier l'équation d'état suivante :

$$$$

avec $p$ pression exprimée en Pa,
$V$ volume en $m^3$,
$n$ quantité de matière en mol,
$R$ constante des gaz parfaits, $R = 8{,}314\ J \cdot K^1 \cdot mol^1$,
$T$ température en K.

On peut tracer l'évolution du produit $pV$ en fonction de $p$ (coordonnées d'Amagat) ou alors la pression $p$ en fonction du volume occupé $V$ (coordonnées de Clapeyron) au cours d'une transformation isotherme (à température constante). On obtient alors ces deux types de diagrammes (*cf.* Figure 2) :

Isotherme dans le modèle du gaz parfait en coordonnées d'Amagat




Isotherme dans le modèle du gaz parfait en coordonnées de Clapeyron

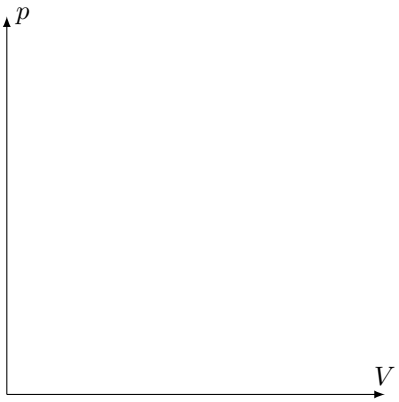



**Figure 2 –** Allure des isothermes en fonction du système de coordonnées.

## B) Point de vue microscopique du gaz parfait

**Propriété 3 : Modèle microscopique du gaz parfait**

Le modèle du gaz parfait est fondé sur 2 hypothèses :

- 
- 

## C) Mélange de gaz parfaits

**Définition 12 : Pression partielle**

Par définition du gaz parfait, les molécules de gaz n'ont pas d'interaction entre elles, on peut alors en déduire la loi de Dalton :

**Propriété 4 : Loi de Dalton**

**Démonstration :**

**Propriété 5 : Pression partielle et fraction molaire**

# IV Limites du modèle du gaz parfait

## A) Preuves expérimentales

Une expérience sur un gaz classique ($H_2$, $N_2$ ...) jusqu'à 1 bar, avec une précision moyenne permet de vérifier la loi de Boyle-Mariotte ($pV =$ cste quand $T$ est fixée). Mais si on améliore la précision et si on balaie un intervalle de pression un peu plus grand (jusqu'à 2 bar environ), on obtient des graphes différents.

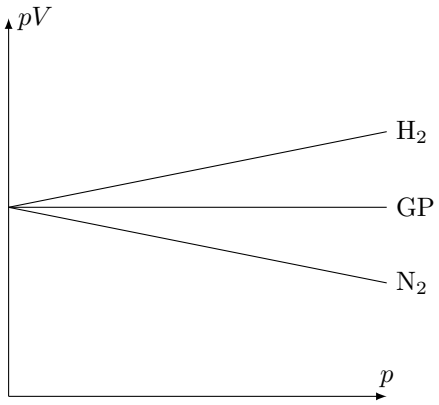



**Figure 3 –** Diagramme d'Amagat ne vérifiant plus la loi de Boyle-Mariotte

**Propriété 6 : Gaz réel - gaz parfait**

## B) Énergie potentielle d'interaction

Les forces de Van der Waals dérivent d'une énergie potentielle dont la valeur est minimale pour une distance entre molécule égale à $r_0$, ordre de grandeur de la taille des molécules. Le potentiel de Lennard-Jones (*cf.* Figure 4), qui est plus précisément une énergie potentielle, est souvent utilisé pour décrire les interactions entre deux atomes au sein d'un gaz monoatomique de type gaz rare. Son expression en fonction de la distance $r$ entre les deux noyaux atomiques est :

$$E_p(r) = 4E_0\left[\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^{6}\right] \tag{2}$$

$r_1$ étant la distance entre molécules pour laquelle l'énergie potentielle s'annule et $E_0$ la valeur minimale de l'énergie potentielle. On peut montrer aisément que $r_0 = 2^{1/6}r_1$ (des valeurs typiques pour l'argon sont : $r_1 = 3,35\cdot10^{-10}$ m et $E_0 =$ 0,01 eV).

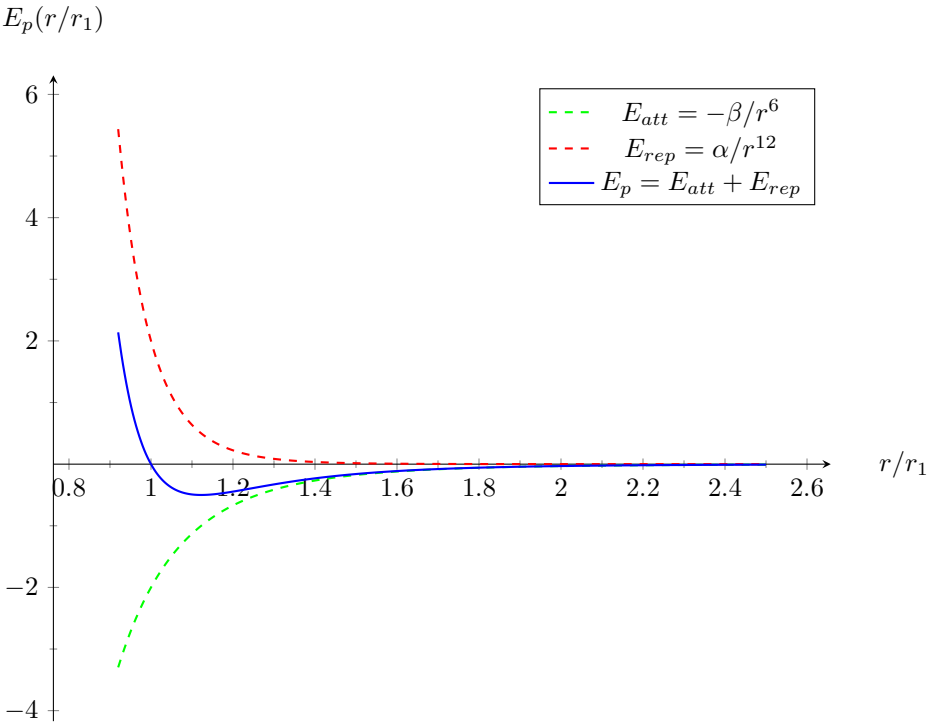



**Figure 4 –** Potentiel de LENNARD-JONES (trait plein) ainsi que les termes attractif et répulsif (tirets).

- Le terme à la puissance 6, terme attractif dominant à grande distance, porte le nom d'interaction de VAN DER WAALS ; on peut le démontrer rigoureusement dans le cadre de la physique classique.
- l'exposant 12 du terme répulsif, dominant à courte distance, est empirique : il s'agit là de rendre compte de façon $ad-hoc$ de la répulsion électrostatique entre les électrons, qui empêche l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes.

**Conclusions :** Pour une distance entre molécules très inférieure à $r_0$, l'interaction est répulsive et varie comme $1/r^{12}$. Pour $r >> r_0$, l'interaction est attractive et varie pratiquement comme $1/r^6$. Cependant, cette dernière contribution étant de très courte portée, dès que le gaz est assez dilué, son comportement est celui d'un gaz parfait.

## C) Termes correctifs : équations d'état des gaz réels (modèle de Van der Waals)

Comme nous l'avons vu au chapitre $\chi$ 4, l'équation d'état des gaz de Van der Waals dérive de celle des gaz parfaits en incorporant des termes correctifs :

$$\left(p + n^2\frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{3}$$

- **Terme correctif de volume :** Lorsque la distance entre les molécules est trop faible ($r < r_0$), elles se repoussent : tout se passe comme si elles avaient une certaine taille donc un volume propre inaccessible aux autres molécules. On en déduit que le volume accessible à l'ensemble des molécules n'est pas $V$ mais $Vnb$, $n$ étant le nombre de moles et $b$ le volume inaccessible relatif à une mole de gaz, que l'on appelle le **covolume molaire**. On en déduit l'équation corrigée :

$$p(V - nb) = nRT \tag{4}$$

- **Terme correctif de pression :** Ce second terme correctif traduit l'**attraction des molécules entre elles** lorsque la distance est suffisante ($r > r_0$). Les molécules proches de la paroi ne sont pas complètement entourées par les autres molécules. Contrairement à celles qui sont à l'intérieur du gaz. Elle sont donc soumises à une force attractive. Il en résulte un terme de pression dû aux collision sur la paroi, dit pression interne qu'il faut retrancher. Cette dernière est proportionnelle au nombre de collisions, donc au nombre de molécules par unité de volume qui varie comme $n/V$, et à l'énergie d'interaction qui elle aussi est proportionnelle à ce nombre de molécules et donc varie comme $n/V$. La pression interne varie donc en $(n/V)^2$ est donc de la forme $a(n/V)^2$, $a$ étant une caractéristique des molécules.