

# Thermodynamique – Chapitre 1 : Caractérisation d'un système thermodynamique à l'équilibre – Modèle du gaz parfait et des phases condensées incompressibles et indilatables

## I. Les trois états de la matière

1. Notion de corps pur et de mélange
2. Les trois états de la matière
3. Notion de phase, cas des mélanges
4. Notion de phases condensées
5. Quelques ordres de grandeur

## II. Paramètres d'état d'un système

1. Les trois niveaux de description d'un système
2. Notion de paramètres d'état
3. Définition de la pression
4. Définition de la température
5. Équation d'état d'un système à l'équilibre

## III. Le modèle du gaz parfait

1. Modèle macroscopique : équation d'état du gaz parfaits
2. Représentation graphique du modèle du gaz parfait
3. Modèle microscopique
4. Mélange idéal de gaz parfaits
5. Limites du modèle du gaz parfait (pour information)

### Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
<b>Caractérisation d'un système thermodynamique</b> 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.
<b>Gaz parfait</b> Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température, pression. Équation d'état du gaz parfait. Mélange idéal de gaz parfaits : fraction molaire et pression partielle.	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.
<b>Phase condensée indilatable et incompressible</b> Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible.	

## Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
<p>Définitions : système, paramètres d'état, équilibre interne, équilibre thermodynamique, équation d'état</p> <p>Les états de la matière et leurs particularités.</p> <p>Notion de phases condensées (caractère quasi incompressible et indilatable).</p> <p>Ordres de grandeur des masses volumiques, volume molaire des différents états.</p> <p>Notion de paramètres d'état et d'équation d'état.</p> <p>Définition de la pression dans un gaz.</p> <p>Définition thermodynamique de la température : savoir qu'elle est reliée à l'agitation des molécules, énergie cinétique.</p> <p>Modèle du gaz parfait, équation d'état du gaz parfait, description microscopique, limites du modèle. Isothermes dans le diagramme de Clapeyron et d'Amagat</p> <p>Pression partielle et fraction molaire d'un gaz dans un mélange.</p>	<p>Savoir définir un système d'étude et ses paramètres d'état d'équilibre</p> <p>Manipuler l'équation d'état des gaz parfaits (gaz seul ou en mélange).</p>

### Ordres de grandeur et valeurs à retenir

Masse volumique de l'air à pression atmosphérique et température ambiante :  $1 \text{ kg. m}^{-3}$

Masse volumique de l'eau à pression atmosphérique et température ambiante :  $1 \text{ kg. L}^{-1}$ ,  $1000 \text{ kg. m}^{-3}$

Ordres de grandeurs des masses volumiques des phases condensées (liquide et solide) :  $1.10^3 \text{ kg. m}^{-3}$  (retenir le facteur 1000 entre les phases condensées et la phase gazeuse),  $1.10^4 \text{ kg. m}^{-3}$  pour les métaux solides les plus lourds.

Volume molaire de l'air à pression atmosphérique et température ambiante :  $24 \text{ L. mol}^{-1}$

### Extrait de rapport de jury du concours AGRO-VETO

La mauvaise manipulation des unités de pression et de volume dans l'équation d'état du gaz parfait conduit à de nombreux calculs faux.



**Cahier d'entraînement des prépas :** exercices de la fiche 18 (l'exercice 18.14 nécessite une notion du chapitre 2, mais elle vous est explicitée dans l'exercice)

## Introduction :

La thermodynamique est l'étude des transferts thermiques et mécaniques mais plus généralement son domaine englobe la description des états de la matière et des transformations qu'elle subit ainsi que les échanges énergétiques s'y rapportant. Dans un premier temps nous devons apprendre à décrire les différents états de la matière, c'est l'objectif de ce chapitre.

### Définitions :

Un **système** est une portion d'espace délimité par une surface  $\Sigma$  fermée réelle ou fictive. Cette portion d'espace définit l'ensemble des constituants étudiés.

Le milieu extérieur, en dehors de la surface fermée, représente tout ce qui n'est pas le système.

## I. Les différents états de la matière

### 1. Notion de corps pur et de mélange

#### Définitions :

Un système est constitué d'un seul type d'entités chimique est appelé **corps pur**.

Un système constitué de plusieurs espèces chimiques différentes est appelé **mélange** (ex. : l'air est un mélange gazeux constitué en simplifiant de **80 %** de diazote  $N_2(g)$  et de **20 %** de dioxygène  $O_2(g)$ ).

L'indice précise l'état physique dans les conditions de température et de pression considérées : un corps pur peut être présent dans différents états physiques.

### 2. Les trois états de la matière

#### État solide :

À l'état solide, les entités chimiques constitutives de la matière (qui peuvent être des atomes métalliques, des ions ou des molécules) interagissent fortement. C'est l'état le plus compact de la matière et, dans le modèle du cristal parfait, les entités chimiques y sont parfaitement ordonnées. L'agitation thermique conduit à des oscillations des entités autour d'une position moyenne.

Les solides possèdent un volume propre et ne peuvent pas s'écouler, c'est un **état non fluide**.

Remarque : le cas du verre est particulier, on parle de solide amorphe et non cristallin (la structure est désordonnée comme un liquide de viscosité très grande)

#### État liquide :

À l'état liquide, les interactions sont plus faibles, ainsi c'est un état encore compact mais désordonné : les entités chimiques constitutives du liquide peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres.

Les liquides ont un volume propre mais sans forme propre ; ils peuvent s'écouler et prennent la forme du récipient qui les contient. C'est un **état fluide**.

#### État gazeux :

À l'état gazeux, il n'y a quasiment aucune interaction entre les entités chimiques, c'est un état de la matière dispersé et désordonné.

Un gaz diffuse dans tout l'espace qui lui est offert et n'a pas de forme propre. C'est également un **état fluide**.

### 3. Notion de phase, cas des mélanges

#### a. Types de mélanges

Il existe deux types de mélange :

- **Homogènes** : solution aqueuse contenant des solutés, mélange gazeux. Ils sont dits contenir une seule phase.
- **Hétérogènes** : un glaçon dans de l'eau liquide, deux liquides non miscibles. Ils sont dits être constitués de plusieurs phases.

#### b. Notion de phase

**Exemple illustratif** : soit un mélange de deux liquides non miscibles : le vinaigre et l'huile. Ces deux liquides ne se mélangent pas et possèdent des masses volumiques différentes. Ainsi, un seul état est présent, l'état liquide, mais deux phases différentes sont visibles.

#### Définition :

Une phase correspond à toute partie d'un système dont les grandeurs intensives caractéristiques de la phase sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

À l'interface de deux phases, même à l'équilibre, certaines grandeurs intensives caractéristiques changent brutalement (la masse volumique, l'indice de réfraction par exemple).

#### Remarque :

Deux grandeurs intensives sont particulières et ne présentent pas de discontinuité au passage d'une phase à une autre : la température et la pression.



- Un changement d'état est toujours synonyme de changement de phase : le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'accompagne par un changement brutal de masse volumique.
- Un changement de phase n'est pas toujours synonyme de changement d'état : un mélange de gaz constitue toujours une seule phase, mais un mélange de liquide peut constituer une phase unique ou deux selon la miscibilité des espèces (il y a donc dans ce cas deux phases distinctes possédant le même état physique).
- Dans le cas de l'état solide d'un corps pur donné il peut exister plusieurs manières d'organiser les atomes (ou molécules ou ions), dans ce cas il existe donc plusieurs phases solides. Par exemple, le carbone peut être sous forme de graphite ou de diamant, ce sont deux états solides qui possèdent une organisation microscopique différente.

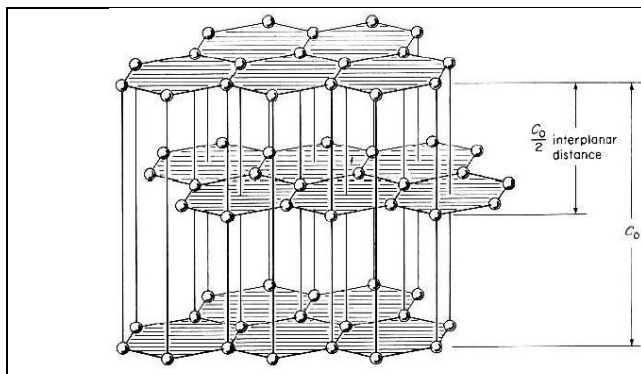


Figure 1 : Structure cristallographique du graphite : les atomes de carbone sont organisés en feuillet, les atomes étant répartis sur les sommets d'un hexagone régulier dans chaque feuillet

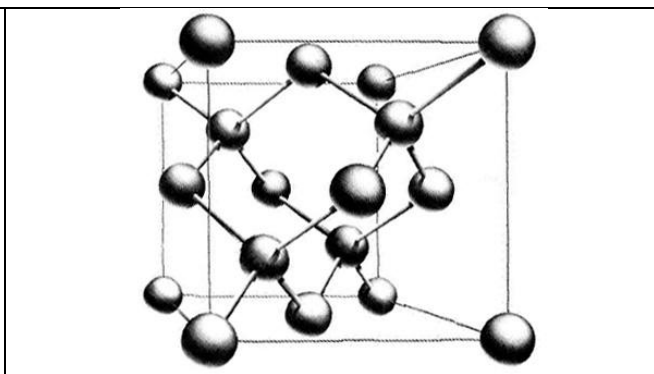


Figure 2 : Structure cristallographique du diamant : chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre autres atomes de carbone

#### 4. Notion de phases condensées

L'état **solide** et l'état **liquide** ont en commun des structures compactes et des interactions fortes, ce sont des phases quasi-incompressibles et indilatables. On parle de phases condensées.

##### Définitions :

#### 5. Quelques ordres de grandeur

Voici dans le tableau suivant quelques valeurs numériques de masse volumique et de volume molaire de différents corps purs dans différentes conditions

##### À retenir :

Masse volumique de l'air à pression atmosphérique et température ambiante :

Masse volumique de l'eau à pression atmosphérique et température ambiante :

Ordres de grandeurs des masses volumiques des phases condensées (liquide et solide) :

Volume molaire de l'air à pression atmosphérique et température ambiante :

## II. Paramètres d'état d'un système

### 1. Les trois niveaux de description d'un système

#### a. Échelle microscopique

À cette échelle la matière paraît **discontinue**. La description microscopique complète d'un système thermodynamique nécessite de connaître la position de **chaque entité chimique le constituant** ainsi que leur vecteur vitesse à chaque instant. Cette description purement mécanique nécessite donc la connaissance d'un **très grand nombre de variables, fonctions du temps**. Pour simplifier cette étude, on préfère raisonner en termes de moyenne : c'est le domaine de la **thermodynamique statistique**.

#### b. Échelle macroscopique

En observant à l'échelle macroscopique un système, la matière paraît **continue**, on se rend compte qu'il est inutile de connaître autant de variables pour pouvoir décrire correctement le comportement du système. **Seul un petit nombre de paramètres permettent de décrire le système** (volume, pression  $p$  et température  $T$ ). C'est le domaine de la **thermodynamique classique**.

#### c. Échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique est une **échelle intermédiaire** entre celle de la mole (macroscopique) et celle de l'entité chimique (microscopique). Dans certaines situations nous pouvons être amenés à devoir raisonner sur un **petit volume**, appelé **volume élémentaire** et noté  $dV$ , contenant un certain nombre d'entités chimiques du système. Les raisonnements n'auront de sens que si ce volume est suffisamment petit par rapport à l'échelle macroscopique, mais tout en gardant une **description continue de la matière** et non entité par entité.

### Intérêt de l'échelle mésoscopique sur un exemple :

Prenons la notion de masse volumique ( $\rho = m/V$ ) et explicitons-la selon l'échelle choisie :

- À l'échelle macroscopique :

La masse volumique se définit comme la masse totale du système divisée par son volume :  $\rho = m_{\text{système}}/V_{\text{système}}$

Mais si la matière n'est pas uniformément répartie, ce calcul ne donne qu'une moyenne sur l'ensemble du volume du système.

- À l'échelle microscopique :

La masse volumique serait discontinue puisque l'essentiel de la matière est concentrée au niveau des noyaux. À cette échelle, cette notion n'a pas d'intérêt.

- À l'échelle mésoscopique :

La masse volumique se calcule en choisissant un volume suffisamment petit pour que la matière y soit répartie uniformément, ce volume élémentaire  $dV$  contient la masse élémentaire  $dm$  :  $\rho = \frac{dm}{dV}$ .

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à la description macroscopique de l'état d'un système thermodynamique.

## 2. Notion de paramètres d'état

L'étude d'un système sous l'aspect microscopique nécessitait la connaissance d'un grand nombre de grandeurs. Mais ce n'est pas nécessaire pour décrire l'état macroscopique d'un système.

### a. Définition

#### Paramètres d'état

**Remarque :** Dans le cas des gaz par ex.  $p$  et  $T$  résultent d'une étude statistique au niveau microscopique sur les grandeurs usuelles de la mécanique (vecteur vitesse, énergie cinétique, etc...)

Ces paramètres d'état peuvent être classés en deux catégories.

### b. Grandeurs extensives

#### Définition :

Exemples :

#### Propriétés :

### c. Grandeurs intensives

#### Définition :

Exemples :

#### Propriétés :

### 3. Définition de la pression

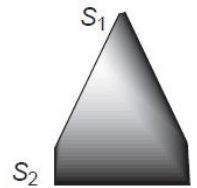
#### a. La pression est en lien avec une force de contact

##### Définition

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

Retenez que le ressenti que l'on aura en posant sur sa main deux objets de même poids, mais de surfaces de contact différentes, sera différent. Un objet pointu est plus blessant.

Cet objet :



sera plus blessant si on le pose dans sa main en mettant en contact la surface  $S_1$  plutôt que la surface  $S_2$ , le poids sera pourtant le même.

#### b. Pression exercée par un gaz : notion de pression cinétique

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 entités chimiques de gaz sur cette paroi permettraient de définir la pression.

La **pression cinétique** est la pression résultant des chocs des entités chimiques sur une paroi, en supposant qu'elles n'interagissent pas entre elles.

En effet, en moyennant les forces exercées par les entités chimiques sur la paroi (description microscopique), on peut définir la pression qu'elles exercent sur cette paroi (description macroscopique).

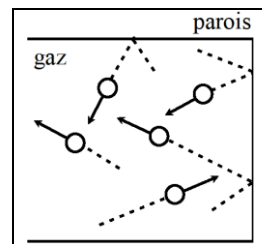


Figure 3 : collisions sur les parois

##### Remarques :

- Dans le modèle du gaz parfait, la pression mesurée correspond à la pression cinétique. Quand on prend en compte les interactions entre entités (gaz réels), une contribution supplémentaire apparaît, souvent décrite comme une « pression due aux interactions attractives » dans les modèles comme celui 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 m) alors la pression est quasi uniforme, mais ce n'est plus le cas si la hauteur du système gazeux est plus grande (cf. chapitre ultérieur).
- 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. chapitre ultérieur).



#### 4. Définition de la température et échelles

##### a. Définition

##### b. Échelles de température

###### Échelle de température à deux points fixes : échelle Celsius (température noté $\theta$ , en degré Celsius, °C)

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**.

Il existe aussi une échelle utilisée dans les pays anglo-saxons : l'échelle de Fahrenheit. Mais ce n'est pas une échelle centésimale et son utilisation est moins aisée.

###### Échelle de température absolue (température noté $T$ , 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 273,16 K.

L'origine de l'échelle de température absolue, 0 K, correspond à la température la plus basse théorique pouvant être atteinte, en l'absence totale d'agitation.

##### Correspondance des deux échelles

## 5. Équation d'état d'un système à l'équilibre

### a. Notion d'équilibre interne d'un système

Principe d'uniformisation :

### b. Notion d'équilibre thermodynamique d'un système

Définition :

### c. Notion d'équation d'état

Définition

Dans les systèmes que nous étudierons nous chercherons donc l'équation qui lie  $V$ ,  $T$  et  $p$  d'un système

#### a. Phases condensés : modèle incompressible et indilatable

**Remarque :** pour comprendre certains phénomènes de dilatation et de compression des liquides et des solides on est obligé d'affiner le modèle.

#### b. Phases gazeuses

Les phases gazeuses sont compressibles et dilatables, donc les trois paramètres d'état sont liés.

##### Observations expérimentales :

Si on augmente  $p$  à  $T$  constante : le volume diminue (compressible)

Si on augmente  $T$  à  $p$  constante : le volume augmente (dilatable)

Il faut maintenant quantifier ces phénomènes.

### III. Le modèle du gaz parfait

#### 1. Modèle macroscopique : équation d'état des gaz parfaits

Grâce à des études expérimentales menées à faibles pressions sur des gaz, différents physiciens ont posé des lois empiriques, qui ont permis de poser les fondements du modèle du gaz parfait.

#### Équation d'état des gaz parfaits

Cette formule est bien cohérente avec les observations précédentes :

Si on augmente  $p$  à  $T$  constante : le volume diminue (compressible)

Si on augmente  $T$  à  $p$  constante : le volume augmente (dilatable)



#### 2. Représentation graphique du modèle du gaz parfait

On trace l'évolution du produit  $pV$  du gaz en fonction de la pression  $P$  du gaz (diagramme d'Amagat) ou de la pression  $p$  du gaz en fonction du volume  $V$  du gaz (diagramme de Clapeyron) en fonction du volume  $V$  du gaz lors d'une transformation à température constante (isotherme).

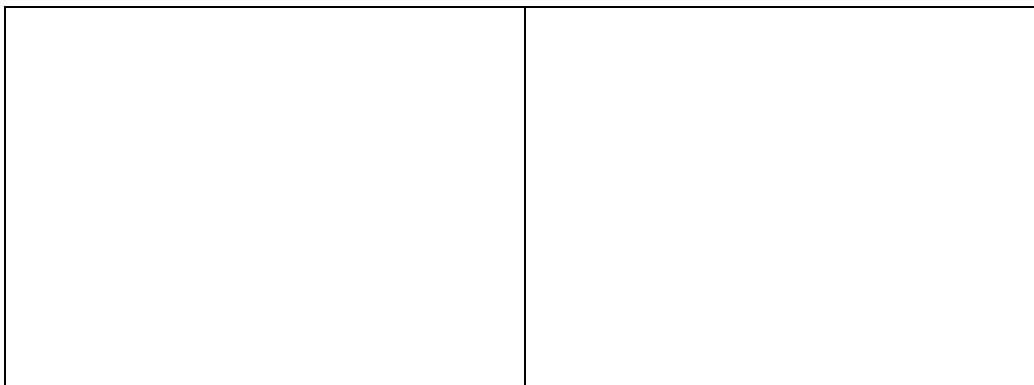


Figure 4 : allure des isothermes dans le diagramme d'Amagat

Figure 5 : allure des isothermes dans le diagramme de Clapeyron

#### 3. Modèle microscopique

Le gaz parfait est un modèle de gaz pour lequel deux conditions sont supposées :

#### Modèle :

Le système qui se rapproche le plus du gaz parfait est finalement l'hélium à basse pression.

#### Lien entre les deux :

La loi des gaz parfaits peut se démontrer en partant des deux hypothèses au niveau microscopique et en effectuant un traitement statistique (études des chocs entre les molécules et les parois délimitant le gaz, étude de l'énergie cinétique de chaque molécule de gaz). C'est ce qu'on appelle la théorie cinétique des gaz.

C'est par ailleurs cette théorie qui a permis de donner les **définitions cinétique de la pression et de la température absolue**.

#### 4. Mélange idéal de gaz parfaits

##### a. Pression partielle

**Pression partielle et fraction molaire :**

La pression partielle du gaz  $i$  correspond à la contribution de ce gaz  $i$  à la pression totale du mélange, d'après la loi de Dalton :

**Loi de Dalton :**

##### b. Mélange idéal de gaz parfait

Le mélange idéal de deux gaz parfaits constitue un nouveau gaz parfait unique. L'opération de mélange est dite idéale car elle ne provoque pas de nouvelles interactions.



#### Exercice d'application 4

## 5. Limites du modèle du gaz parfait (pour information)

### a. En restant dans le domaine des pressions moyennes

Une expérience sur un gaz classique ( $H_2$ ,  $N_2$  etc.) jusqu'à 1 bar, avec une précision moyenne permet de vérifier la loi de Boyle-Mariotte ( $pV = \text{cste}$  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.

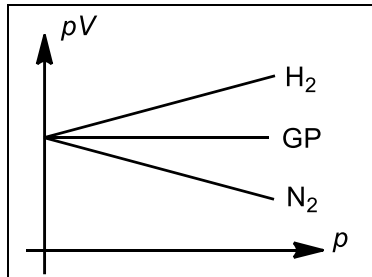


Figure 6 : Diagramme d'Amagat ne vérifiant plus la loi de Boyle-Mariotte

On observe donc deux comportements différents quand on augmente la pression (quand on effectue une compression) :

- $He, H_2$  : évolution linéaire avec une pente positive

Le produit  $pV$  est plus grand que celui du gaz parfait, cela signifie que le volume occupé par le gaz est plus grand que celui du gaz parfait : le gaz est donc moins compressible que le gaz parfait

- $N_2, O_2$  : évolution linéaire avec une pente négative

Le produit  $pV$  est plus petit que celui du gaz parfait, cela signifie que le volume occupé par le gaz est plus petit que celui du gaz parfait : le gaz est donc plus compressible que le gaz parfait

### Propriété :

Quel que soit la nature du gaz réel, son comportement tend vers celui du gaz parfait quand la pression tend vers zéro :

$$\lim_{p \rightarrow 0} GR = GP$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT$$

### b. Pour de plus hautes pressions

En réalité l'écart au modèle du gaz parfait n'est pas linéaire si on augmente beaucoup plus la pression. Voici l'exemple du diagramme d'Amagat en volume molaire du dioxyde de carbone :

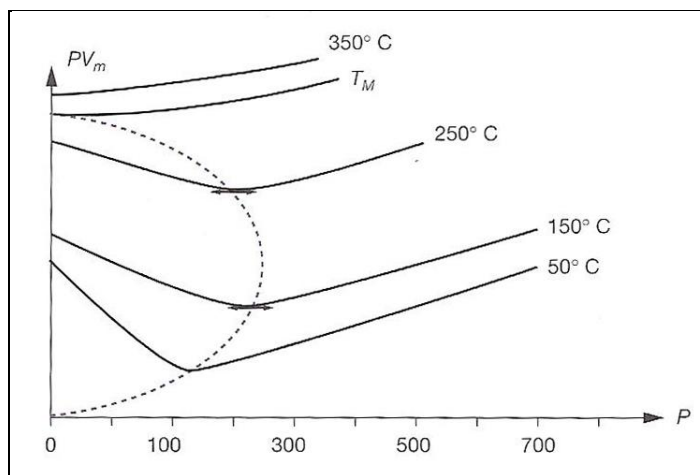


Figure 7 : Diagramme d'Amagat du  $CO_2$  pour des températures supérieures à  $T_c = 31^\circ C$  (si  $T < T_c$ , le gaz pourrait se liquéfier suite à la compression)

**Modélisation possible pour ce gaz réel dans le domaine des basses pressions :**

$$pV_m = RT + B(T)p$$

Avec :

$nRT$  : le produit  $pV$  quand  $p$  tend vers zéro

$B(T)$  : valeur qui ne dépend que de  $T$

$B(T) < 0$  si  $T < T_M$

$B(T) > 0$  si  $T > T_M$

$B(T) = 0$  si  $T = T_M$

Pour des pressions plus élevées, le produit  $pV$  n'évolue plus de manière linéaire avec la pression. Ainsi le modèle précédent devient insuffisant. On peut introduire autant de modèles différents que de gammes de pression différentes à étudier.