

Description thermodynamique - Etats de la matière

1. Description Thermodynamique	1
2. Notion de température - Équilibre thermique	2
3. Étude expérimentale du gaz parfait	3
4. Théorie cinétique des gaz parfaits	5
5. Mélange idéal de gaz parfaits	9
6. Gaz réels - Modèle de Vander Waals	9
7. Cas des liquides	11

I. Description Thermodynamique

1) Historique

(Voir poly)

2) Pourquoi la thermodynamique?

Si on veut observer l'évolution microscopique d'un système, il faudrait prendre en compte chaque particule.

Étudier chaque particule devient très rapidement impossible, même numériquement.

Plutôt que regarder particule par particule, l'approche thermodynamique est une description macroscopique du système. On considère des nouvelles variables qui caractérisent le système entier et qui décrivent son évolution, en utilisant l'outil statistique.

3) Équilibre thermodynamique

Équilibre thermodynamique: un système où les variables macroscopique restent constantes. On autorise un mouvement désordonné des particules elles même. (Il n'y a pas de mouvement d'ensemble).

4) Variables d'état

Une variable d'état est une grandeur qui décrit le système à l'échelle macroscopique

Par exemple:

- La température (agitation mécanique des particules)
- La pression
- Le volume
- La quantité de matière
- La masse
- La charge

On parle de variable d'état **extensive** si elle est proportionnelle à la quantité de matière dans le système. Sinon, on parle de variable **intensive**.

✓ Tip:

On peut souvent parler de valeur extensive V si en coupant un système Σ en sous-systèmes (Σ_n), on peut obtenir la valeur de V en additionnant les valeurs (V_n)

On a deux catégories de variables intensives:

- Les variables intensives intrinsèques
 - La température, la pression
- Les variables intensives fabriquées
 - La masse volumique ($\rho = \frac{m}{V}$)

On peut construire une grandeur intensive en prenant deux grandeurs extensives au pif et en faisant le rapport des deux. C'est une grandeur intensive fabriquées.

✓ Tip:

La propriété d'extensif ou d'intrinsèque doit correspondre des deux cotés d'une égalité.

5) Phase

Une phase est un système thermodynamique ayant les mêmes caractéristiques qualitatives partout des caractéristique quantitatives décrivent par des fonctions continues de l'espace.

Une phase est dite homogène si il n'y a pas de changements brusques de paramètres intensifs. Sinon, le système est hétérogène, et on observera alors une interface entre les deux phases d'un système.

6) Équation d'état

On parle d'équation d'état toute équation qui va lier entre elles plusieurs variables d'état.

Par exemple,

$$PV = nRT$$

Les équations d'état réduisent le nombre de variables indépendantes qui décrivent le système.

7) Variables indépendantes - Variance

Les variables indépendantes sont les variables nécessaires et suffisantes pour décrire l'état d'un système.

Variance: nombre de paramètres **intensifs** nécessaire pour décrire l'état du système.

Par exemple:

$$PV = nRT \Leftrightarrow P = \frac{n}{V}RT = CRT$$

C et T sont des paramètres intensifs: la variance du système du gaz parfait est 2.

II. Notion de température - Équilibre thermique

1) Définition

La question qui va effectivement se poser en terme de température, et ben si on revient sur le coté historique des choses, on a tous pu faire l'expérience qu'on a eu les sensations de chaud ou de froid

qui peuvent effectivement se mettre en place. Le gros problème des sentiments de chaud et de froid c'est qu'on a pas tous la même. Tout ça pour dire que ces notions de chaud ou de froid ont le mauvais goût d'être très subjectifs. En fonction de ça, bien évidemment on est bien d'accord que si ça dépend de la personne, ça pose un problème puisque l'une des règles scientifiques c'est que tout le monde doit pouvoir s'accorder sur la même chose. La notion de température c'est justement la variable qui va être chargée de trancher, de pouvoir dire: « il fait telle température » Et là tout le monde est d'accord, que certains trouvent que cette température là, elle est chaude, c'est très bien. Que d'autres disent: « Non, cette température est froide! », très bien.

Donc l'idée c'est effectivement de vérifier ça objectivement, et l'idée qui va permettre de mettre tout le monde d'accord, c'est le principe zéro de la thermodynamique.

Deux systèmes sont en équilibre thermique si leur température est égale.

Principe 0 de la thermodynamique: Si deux systèmes Σ_1 , Σ_2 sont en équilibre thermique avec un système de référence Σ_{ref} , alors ces deux systèmes sont en équilibre thermique entre eux.

⚠ Warn:

Dans les TP de thermodynamique, il faudra *attendre* l'équilibre thermique.

2) Quelques valeurs de température

L'unité de température officielle, c'est le kelvin K.

- Température ambiante: ≈ 300 K
- Gel de l'eau: 273.15 K
- Surface du soleil: 6000 K
- Centre du soleil: 15000 kK
- Hélium liquide: 3 K

3) Repérage de températures

4) Échelles centésimales linéaires

Pour une grandeur thermométrique g , on peut définir une échelle centimétrique en prenant deux points de référence (par exemple, le gel et l'ébullition de l'eau) g_0 et g_{100} , et en posant:

$$g = \frac{g_{100} - g_0}{100} t + g_0$$

$$t = 100 \frac{g - g_0}{g_{100} - g_0}$$

III. Étude expérimentale du gaz parfait

1) Pression évanouissantes

On parle de pression évanouissante quand on est face à des pressions tendant vers 0 (pressions de l'ordre du Pa)

Quelques unités de pression:

- Le pascal (Pa)
- Le bar: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

- L'atmosphère: $1 \text{ atm} = 10135 \text{ Pa}$
- Le millimètre de mercure: $1 \text{ mmHg} = \frac{1}{760} \text{ atm}$

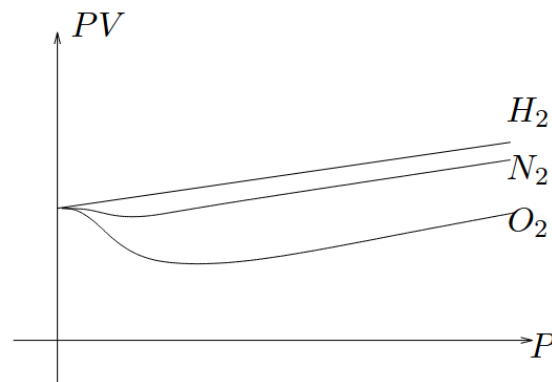
2) Définition expérimentale du gaz parfait

On fixe la température, et on fait varier la pression et le volume pour cette température.

On utilise les coordonnées d'Amagat, qui consistent en tracer le produit PV comme une fonction de P .

Quelle que soit la nature du gaz, il se comportera à peu près de la même façon.

Le gaz parfait se traduit par une droite horizontale.



Dire qu'un gaz est parfait ne marche donc que dans le cadre des pressions évanouissantes.

3) Propriétés expérimentales du gaz parfait

- Pour différents gaz parfaits, à P constante, le rapport des volumes à deux températures différentes est indépendant du gaz.
- Pour différents gaz parfaits, le rapport des pressions à deux températures différentes est indépendant du gaz.
- Le produit PV à une température T fixée est proportionnel au nombre de molécules.

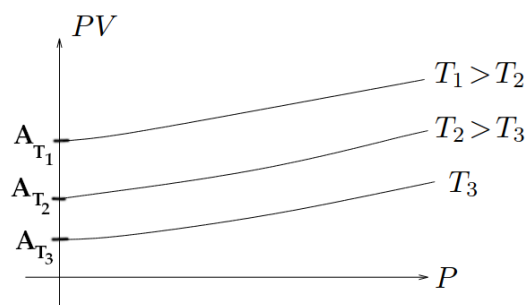
$$PV = \underbrace{n}_{\text{mol}} RT$$

Φ Note:

Quand on utilise la quantité de matière, on peut soit travailler avec le nombre de particules N , soit travailler en mol avec $n = \frac{N}{N_0}$

4) Définition de la température absolue

Le produit PV est proportionnel à la température pour un gaz parfait quand $P \rightarrow 0$.



Pour définir la température, on utilise une quantité de gaz et un volume donné et on regarde la valeur de la pression.

On peut ainsi définir des rapports relatifs entre température.

Ici, on a :

$$\frac{A_{T_1}}{A_{T_2}} = \frac{T_1}{T_2} \text{ et } \frac{A_{T_2}}{A_{T_3}} = \frac{T_2}{T_3}$$

On prend le point triple de l'eau comme origine des rapports ($O = 273.16 \text{ K}$).

5) Mesure des températures

point triple de l'hydrogène	-259,34° C
ébullition de l'hydrogène	-252,87° C
point triple du néon	-248,59° C
ébullition de l'oxygène	-182,96° C
point triple de l'eau	0,01° C
ébullition de l'eau	100,00° C
fusion de l'étain	231,93° C
fusion de l'argent	961,93° C
fusion de l'or	1064,43° C
fusion du cuivre	1084,62° C

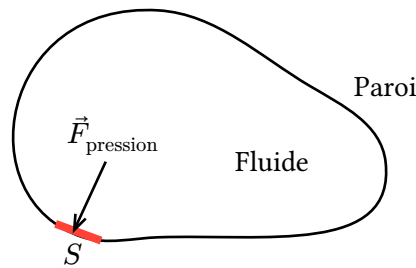
IV. Théorie cinétique des gaz parfaits

1) Hypothèses du modèle du gaz parfait

On considère qu'un gaz parfait est constitué de particules toutes identiques, et que chacune de ces particule est une sphère parfaite et ponctuelle, que les interactions entre les particules sont négligeables (d'où le fait que l'approximation ne marche que si les pressions sont faibles).

Les seules interactions qu'on considère, c'est les collisions des particules sur les parois du contenant du gaz.

2) Pression cinétique



On pose la force de pression $\vec{F}_{\text{pression}}$, qui est la force qui s'exerce sur la surface.

On définit la pression P comme étant norme de la force de pression divisée par l'aire de cette surface, soit:

$$P = \frac{\|\vec{F}_{\text{pression}}\|}{S}$$

Pour calculer la force exercée par le fluide sur la paroi:

a) Calcul de la variation de la quantité de mouvement liée à la force exercée par la paroi sur une particule du fluide

On considère que la surface est un cercle d'aire dS .

On considère le système des particules du fluide, on se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

On considère une particule allant à une vitesse \vec{v} .

Bilan des forces: La force exercée par la paroi \vec{f}

On applique le PFD:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f}$$

Pour calculer la variation de la quantité de mouvement, on distingue deux phases:

- La phase d'adsorption, où la vitesse va de \vec{v} à $\vec{0}$, donc $\Delta\vec{p}_a = m(\vec{0} - \vec{v}) = -m\vec{v}$
- La phase de désorption où la vitesse va de \vec{v} à $\vec{0}$, donc $\Delta\vec{p}_d = m(\vec{v} - \vec{0}) = m\vec{v}$

b) Calcul du nombre de particules ayant une vitesse \vec{v} arrivant pendant dt sur la surface élémentaire dS

On considère toutes les particules se déplaçant à la vitesse \vec{v} et arrivant sur la surface.

Pour que ces particules puissent arriver sur la surface, elles doivent se situer dans le cylindre. Les particules sont dans un cylindre de base dS et de génératrice $\vec{v} dt$

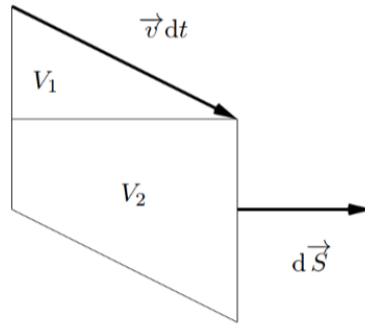


FIG. 1 – Volume occupé par les particules adsorbées entre t et $t + dt$.

On prend $\vec{O}_x = d\vec{S}$. On calcule le volume du cylindre:

$$V = V_1 + V_2 = (\vec{v} dt)_x dS = v_x dt dS$$

On pose $N_{\vec{v}}$ le nombre de particules se déplaçant à la vitesse \vec{v} dans le cylindre, donc $\frac{N_{\vec{v}}}{V}$ est la densité de particules se déplaçant à la vitesse \vec{v} dans le cylindre.

On considère enfin le nombre de particules ayant la vitesse \vec{v} **pendant** l'intervalle dt :

$$-\frac{N_{\vec{v}}}{V} v'_x dt dS$$

c) Variation de quantité de mouvement de l'ensemble des particules ayant la vitesse \vec{v} arrivant pendant dt

La variation de la quantité de mouvement totale, c'est la variation de la quantité de mouvement d'une particule ayant la vitesse \vec{v} , fois le nombre de particule ayant cette vitesse arrivant pendant l'intervalle dt sur la surface:

- Pendant la face d'adsorption:

$$d^2 \vec{p}_{a,\vec{v}} = \frac{N_{\vec{v}}}{V} \vec{v}_x dt dS (-m\vec{v}) = -\frac{N_{\vec{v}}}{V} \vec{v}_x dt dS m\vec{v}$$

- Pendant la face de désorption

$$d^2 \vec{p}_{d,\vec{v}} = -\frac{N_{\vec{v}'}}{V} \vec{v}'_x dt dS (-m\vec{v}') = -\frac{N_{\vec{v}'}}{V} \vec{v}'_x dt dS m\vec{v}'$$

d) Variation de la quantité de mouvement pour l'ensemble des particules ayant n'importe quelle vitesse

Comme on est dans un milieu isotrope, il y a autant de particule arrivant d'un coté comme de l'autre.

Ainsi les vitesses horizontales/verticales s'annulent: il ne reste que les forces s'appliquant parallèlement à la paroi.

e) On trouve ainsi la force élémentaire exercée par la paroi sur l'ensemble des particules

Par PFD:

$$\frac{d^2 \vec{p}}{dt} = -\frac{mdS}{V} N \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \vec{u}_x = d\vec{F}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}}$$

f) Par troisième loi de Newton

$$\vec{F}_{\text{particule} \rightarrow \text{paroi}} =$$

g) Pression cinétique

On pose $n^* = \frac{N}{V}$ la densité de particule et u^* la vitesse quadratique moyenne.

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^{*2}$$

3) Énergie interne

On définit l'énergie interne U comme l'énergie mécanique contenue dans le gaz, c'est à dire la somme des énergies mécaniques de chaque particule:

$$U = \sum_{i=0}^N E_{c,i} + E_{p,i} = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{micro}}$$

Or, on considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules dans un gaz parfait, donc les particules n'ont aucune énergie potentielle: $E_{p,\text{micro}} = 0$

On fait la moyenne des énergies cinétiques:

$$U = \frac{1}{2} N m u^{*2}$$

4) Température cinétique

Définition de la température:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

Donc

$$T = \frac{m u^{*2}}{3 k_B}$$

On a donc:

$$\frac{1}{2} N m u^{*2} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{1}{3} m \frac{u^{*2}}{k_B}$$

$$\Leftrightarrow u^{*2} = \frac{3 k_B T}{m}$$

Or, on avait trouvé que:

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^{*2} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \frac{3 k_B T}{m} = k_B T \frac{N}{V}$$

On retrouve ainsi la formule des gaz parfaits:

$$PV = k_B N T$$

Φ Note:

La constante $\frac{3}{2}$ correspond à un gaz monoatomique. Pour un gaz qui n'est pas monoatomique, les interactions intermoléculaires changent l'agitation thermique. La constante sera souvent $\frac{5}{2}$. La constante sera en tout cas toujours supérieure à $\frac{3}{2}$.

V. Mélange idéal de gaz parfaits

1) Définition

Un mélange de gaz est dit idéal si il n'introduit pas de nouvelles interactions entre les particules.

Par exemple: L'eau interagit avec l'éthanol, donc leur mélange n'est pas parfait (et le volume du mélange d'eau et d'éthanol est plus petit que la somme de leur volume)

Un mélange idéal de gaz parfait est un gaz parfait.

2) Pression partielle

Étant donné un mélange parfait M d'une espèce A avec une espèce B , ce mélange possédant un certain volume et une certaine température, on appelle **pression partielle** de A la pression P_A qu'aurait A dans les mêmes conditions de pression et de volume que M .

On se place dans le cas où

$$P_i V = n_i R T$$

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} \frac{RT}{V} \Leftrightarrow \frac{RT}{V} = \frac{P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}}$$

$$P_i = n_i \frac{P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} = \underbrace{x_i}_{\text{fonction molaire}} P_{\text{tot}}$$

3) Loi de Dalton

On suppose que $n_{\text{tot}} = \sum_j n_j$, d'où:

$$\frac{P_{\text{tot}} V}{RT} = \sum_j \frac{P_j V}{RT}$$

$$P_{\text{tot}} = \sum_j P_j$$

VI. Gaz réels - Modèle de Vander Waals

Aucun modèle de gaz parfait n'est vraiment au programme.

Ce qu'il faut retenir, c'est les arguments qu'on va utiliser pour expliquer et interpréter les termes correctifs qui sont ajoutés au modèle des gaz parfaits dans le modèle de Vander Waals.

1) Écarts au modèle des gaz parfaits

Aucun gaz réel ne se comporte comme un gaz parfait si les pressions ne sont pas évanouissantes.

2) Équations de Van Der Waals

On part de l'équation des gaz parfaits:

$$PV = nRT$$

On rajoute un terme $+\frac{n^2a}{V^2}$ au P , et un terme $-nb$ au V :

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

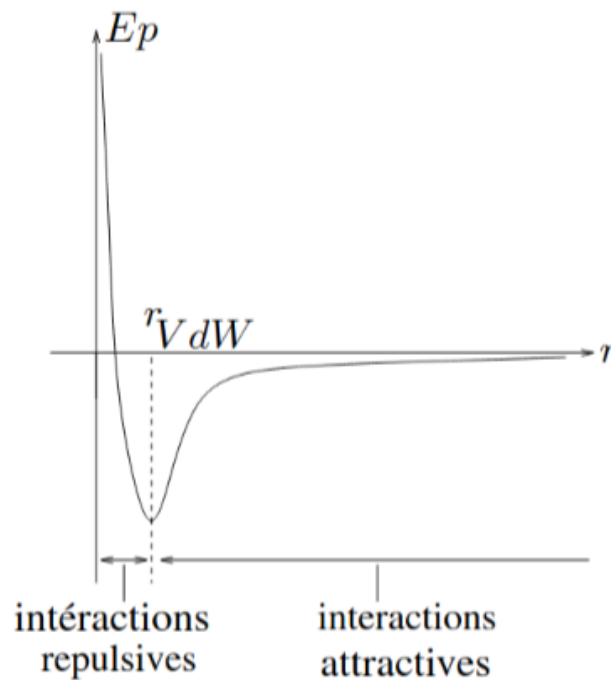
Fig. 6. – Équation de Van der Waals

Les grandeurs a et b sont des constantes qui dépendent du gaz.

On doit vérifier que les caractères intensifs et extensifs sont conservés

3) Modification du modèle: forces intermoléculaires

L'hypothèse du gaz parfait qu'on retire, c'est l'absence d'interactions entre les molécules.



4) Covolume

La particule veut repousser les particules qui viennent proche d'elle.

Pour le traduire au niveau macroscopique, on va considérer les particules comme étant des sphères possédant un volume.

On pose donc le volume de gaz comme étant le volume total moins le volume pris par les particules.

On considère r le rayon d'une particule, et on pose b le co-volume: le volume pris par un nombre d'avogadro de particule:

$$b = N_a \frac{4}{3} \pi r^3$$

D'où le terme de volume total:

$$V - nb$$

5) Pression moléculaire

La pression moléculaire, c'est le terme en:

$$\frac{n^2 a^2}{V^2}$$

Une particule individuelle peut soit:

- Heurter une paroi et contribuer à la pression P
- Heurter une autre particule, qui va appuyer sur une autre particule, etc... ce qui va éventuellement appliquer une pression sur la surface

Les interactions inter-particules contribuent donc à la pression totale! C'est la pression moléculaire.

Les molécules auront plus d'interactions entre elles quand le volume est plus petit, et à l'inverse moins d'interactions si elles ont plus d'espace.

On divise donc la pression moléculaire par le volume.

On considère a la « quantité d'interaction par nombre d'Avogadro de particules ».

D'où le terme de pression total:

$$P + \frac{n^2 a}{V^2}$$

Φ Note:

La puissance de deux est complètement empirique.

VII. Cas des liquides

1) Influence de la densité moléculaire

Ce qu'on a vu, c'est que le principal point qui importe c'est la distance entre deux particules. Pour tenir compte des choc, il faut une distance plutôt faible. Si deux particules se rapprochent trop, elles se repoussent. L'idée c'est de se dire « comment est-ce qu'on va pouvoir effectivement ce qui se passe en terme de densité moléculaire? »

Par exemple, si on essaye de calculer la pression de l'eau avec la loi des gaz parfaits, on trouve: une pression de 1300 atm.



Parachutage:

Le modèle des gaz parfait n'est donc pas adapté aux liquides.

Dans un liquide ou un solide, les interactions interparticules (qui ne sont qu'un terme correctif dans le modèle de Van der Waals) deviennent prépondérantes.

2) Masse volumique - Phase condensée

Les liquides sont des centaines de fois plus denses que les gazs (en général, selon la température).

De plus, la masse volumique d'un gaz est variable, à l'inverse de celle d'un solide ou d'un liquide qui est pseudo-constante.

gaz	H_2	He	H_2O (100°C)	NH_3	acétylène	N_2	CO	air	CO_2	O_3	butane
ρ (kg.m ⁻³)	0,0899	0,1785	0,5977	0,7700	1,170	1,250	1,250	1,293	1,977	2,140	2,700

liquides	He (-269°C)	éther	éthanol	acétone	N_2 (-195°C)	huile d'olive	eau	lait	sang	glycérine
ρ (kg.m ⁻³)	150	710	789	790	810	920	1000	1030	≈ 1060	1260

solides	terre végétale	sable sec	granite	quartz	aluminium	diamant	fer	cuivre	argent	or	platine
ρ (kg.m ⁻³)	1250	1600	2500	2650	2700	3517	7860	8920	10500	19300	21450

3) Compressibilité et phases condensées.

Les liquides et les solides sont des milliers de fois moins compressible que les gazs.

matériau	acier	eau	air
χ_T (Pa ⁻¹)	$6,25 \cdot 10^{-12}$	$4,55 \cdot 10^{-10}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$

4) Dilatation et phases condensées

solide	plomb	zinc	aluminium	cuivre	fer	laiton	verre	pyrex	quartz
k (10 ⁻⁵ K ⁻¹)	8,85	8,70	6,99	5,10	3,66	5,55	2,10	0,900	0,165

liquide	mercure	alcool	acétone	éther
k (10 ⁻³ K ⁻¹)	0,172	1,10	1,43	1,60

5) Modèle du fluide incompressible

Le modèle du fluide incompressible consiste à poser le volume V d'un fluide comme une constante.

En thermodynamique, on traitera donc séparément les gazs et les « phases condensées » (ce qui inclut les solides et les liquides).