

## Th2 - Caractérisation d'un corps pur monophasé

On souhaite caractériser chacune des phases d'un corps pur : la phase solide, liquide ou vapeur.

### I. Équation d'état

#### I.1. Gaz parfait

##### a) Généralités

Toutes les variables d'état d'un système ne sont pas indépendantes entre elles.

Une équation d'état relie les variables d'état  $n$ ,  $T$ ,  $P$  et  $V$  du système à l'équilibre thermodynamique. Elle peut s'écrire symboliquement sous la forme :

$$f(n, T, P, V) = 0$$

##### b) Loi des gaz parfaits

Un gaz est **parfait** si les atomes ou molécules qui le constituent n'interagissent pas entre eux et si leur volume propre est négligeable devant le volume occupé par le gaz.

Dans ces conditions, l'équation d'état vérifiée par le gaz est

$$PV = nRT$$

$P$  pression en pascal (Pa)

$V$  volume en  $\text{m}^3$

$n$  nombre de mole du gaz considéré

$T$  température en kelvin (K)

$R$  constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

Si on note  $V_m = \frac{V}{n}$  le volume molaire du gaz, on peut écrire  $PV_m = RT$ . Ainsi on peut fixer indépendamment deux paramètres intensifs et en déduire le troisième. On dit que le système est divariant.

#### Application :

Déterminer la masse volumique de l'air dans les conditions ambiantes :  $P = 1,0 \text{ bar}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

On rappelle que l'air constitué de 20% de dioxygène et de 80% de diazote (en nombre de moles) et on donne les masses molaires  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ .

$$\text{masse molaire de l'air } M_a = 0,2 \times M(\text{O}_2) + 0,8 \times M(\text{N}_2) = 0,2 \times 32 + 0,8 \times 28 = 29 \text{ g.mol}^{-1}$$

On peut écrire, pour une masse  $m$  de gaz, telle que  $m = \rho V$  :

$$PV = nRT = \frac{mRT}{M_a}$$

$$P = \frac{m}{V} \frac{RT}{M_a} = \frac{\rho RT}{M_a}$$

$$\rho = \frac{PM_a}{RT} = \frac{1,0 \cdot 10^5 \times 29 \cdot 10^{-3}}{8,3 \times 293} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$$

##### c) Mélange idéal de gaz parfaits : pression partielle d'un constituant

Un **mélange idéal de gaz parfaits** est un mélange dans lequel les molécules des différents gaz n'interagissent pas entre elles. Ce mélange se comporte alors comme un gaz parfait. Par exemple, l'air peut, à la pression ordinaire, être assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits.

Soit  $n_i$  le nombre de moles du gaz  $i$ .

Soit  $n$  le nombre total de moles de gaz  $n = \sum_i n_i$

On peut écrire

$$PV = nRT = \sum_i n_i RT$$

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

avec  $P_i = \frac{n_i RT}{V}$  pression partielle du gaz  $i$ .

On peut écrire

$$P_i V = n_i RT$$

La pression partielle du gaz  $i$  correspond à la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume  $V$ , à la température  $T$ .

On peut également calculer le rapport  $\frac{P_i V}{P V} = \frac{n_i RT}{n RT}$  d'où  $\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}$ .

On définit  $x_i = \frac{n_i}{n}$  la **fraction molaire** du gaz  $i$  dans le mélange. On a ainsi

$$P_i = x_i P$$

### Application :

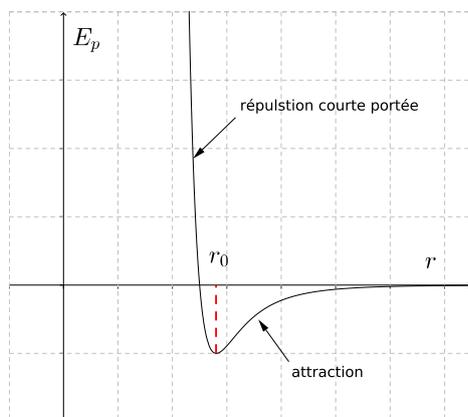
L'air est principalement composé de 80% de diazote et de 20% de dioxygène (en nombre de mole). Déterminer les pressions partielles du dioxygène et du diazote dans le mélange, pour une pression totale de l'air égale à une atmosphère.

$$P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = 0,8 \text{ atm}$$

## I.2. Exemple d'équation d'état d'un gaz non parfait : équation d'état de van der Waals

### a) Interaction de van der Waals



Lorsque la densité moléculaire augmente et que la distance intermoléculaire diminue, on ne peut plus négliger les interactions entre molécules. L'énergie potentielle d'interaction peut être représentée par une courbe à l'allure ci-contre. La courbe comporte une partie répulsive à très courte portée ( $r < r_0$ ) car les nuages électroniques des deux molécules ne peuvent se recouvrir et une partie attractive (en  $1/r^6$ ) correspondant aux forces de van der Waals. Dans un gaz, c'est cette partie attractive qui intervient. Ces forces sont en  $1/r^7$ .

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>

### b) Équation d'état de van der Waals

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

$a$  et  $b$  sont des coefficients qui dépendent du gaz considéré, et auxquels on peut avoir accès expérimentalement.

Quand  $a = 0$  et  $b = 0$  on retrouve l'équation d'état d'un gaz parfait.

Cette équation a joué un rôle très important lorsqu'on a cherché à atteindre les très basses températures.

Dimensionnellement :  $[a] = \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{m}^6$ ;  $[b] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

	$a$ ( $\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{m}^6$ )	$b$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
H <sub>2</sub>	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$
He	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$
O <sub>2</sub>	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$

### c) Interprétation des coefficients $a$ et $b$

Pour interpréter ces coefficients, on considère l'équation obtenue lorsque soit l'un soit l'autre de ces coefficients est nul.

$a = 0$  L'équation devient

$$P(V - nb) = nRT$$

Le volume disponible pour les molécules n'est pas tout le volume  $V$  du récipient. On tient compte du volume occupé par les molécules elles-mêmes.  $b$  représente donc le volume occupé par 1 mole d'atomes ou de molécules du gaz ( $b$  est parfois appelé covolume).

$b = 0$  L'équation devient

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

qu'on peut écrire sous la forme

$$P = \frac{nRT}{V} - n^2 \frac{a}{V^2}$$

Le premier terme  $\frac{nRT}{V}$  correspond à la pression du gaz parfait, appelée pression cinétique, car elle est uniquement due aux chocs des molécules sur la paroi.

Le second terme  $-n^2 \frac{a}{V^2}$  est appelé pression dynamique (ou pression moléculaire). Elle traduit les interactions entre molécules. Elle est négative car les interactions intermoléculaires attractives tendent à diminuer la pression.

En résumé  $b$  rend compte du volume non nul occupé par les molécules et  $a$  des forces d'interactions attractives entre ces molécules.

## I.3. Équation d'état d'une phase condensée

### a) Description d'une phase condensée

On appelle phase condensée une phase correspondant à l'état solide ou à l'état liquide. Elle se distingue de la phase gazeuse car elle est beaucoup plus dense et beaucoup moins compressible :

- la masse volumique d'une phase condensée est environ 1000 fois plus élevée que celle d'une phase gazeuse.
- le volume d'une phase condensée ne varie quasiment pas sous l'effet d'une variation de température ou d'une variation de pression.

### b) Dilatation

Généralement, quand on chauffe un solide ou un liquide, *sous une pression donnée*, son volume augmente : c'est le phénomène de **dilatation**.

Une variation de température  $\delta T$ , à  $P$  fixée, se traduira par une variation relative de volume  $\frac{\delta V}{V}$ . On peut quantifier ce phénomène en introduisant un coefficient  $\alpha$  appelé **coefficient de dilatation isobare** tel que

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta T} \quad \text{à} \quad P = \text{cte}$$

ce coefficient s'exprime en  $K^{-1}$ .

Mathématiquement on le définira par la relation : 
$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

**Application** : calculer  $\alpha$  pour un gaz parfait, à  $20^\circ\text{C}$ .

$$V = \frac{nRT}{P}; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}; \quad \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T} \quad \text{d'où} \quad \alpha = \frac{1}{T}$$

Numériquement, à la température ambiante de  $20^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = \frac{1}{293} = 3,4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ .

On donne les valeurs de  $\alpha$  pour quelques phases condensée à  $20^\circ\text{C}$  sous 1 atm :

- eau (liquide) :  $\alpha = 0,21 \cdot 10^{-3} K^{-1}$
- éthanol (liquide) :  $\alpha = 1,40 \cdot 10^{-3} K^{-1}$
- cuivre (solide) :  $\alpha = 50 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
- plomb (solide) :  $\alpha = 86 \cdot 10^{-6} K^{-1}$

Remarque : La masse volumique de l'eau liquide est maximale à  $4^\circ\text{C}$ . Que se passe-t-il quand on chauffe de l'eau à pression constante entre  $0^\circ\text{C}$  et  $4^\circ\text{C}$ ? Quel est le signe de  $\alpha$  dans ce domaine de température?

### c) Compressibilité

Quand on augmente la pression, *à température donnée*, le volume diminue. Pour une phase condensée il faut augmenter considérablement la pression pour observer une infime variation de volume.

Une variation de pression  $\delta P$  se traduira par une variation relative de volume  $\frac{\delta V}{V}$ . On peut quantifier ce phénomène en introduisant un coefficient  $\chi_T$  appelé **coefficient de compressibilité isotherme** tel que

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta P}$$

ce coefficient s'exprime en  $\text{Pa}^{-1}$ .

Le signe - permet d'avoir un coefficient positif. En effet, une augmentation de pression  $\delta P > 0$ , se traduira par une diminution de volume  $\delta V < 0$ .

Mathématiquement, on définira  $\chi_T$  **coefficient de compressibilité isotherme** par la relation

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

**Application** : Calculer  $\chi_T$  pour un gaz parfait sous 1 atmosphère (1 atm = 1013,25 hPa).

$$V = \frac{nRT}{P}; \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{1}{P} \quad \text{d'où} \quad \chi_T = \frac{1}{P}$$

Numériquement :  $\chi_T = \frac{1}{1013,25 \cdot 10^2} \simeq 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ .

On donne les valeurs de  $\chi_T$  pour quelques phases condensée à  $20^\circ\text{C}$  sous 1 atm :

- eau (liquide) :  $\chi_T = 4,49 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$
- cuivre (solide) :  $\chi_T = 0,071 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$

d) Expression générale de  $dV$ 

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

## e) Phase condensée idéale

Une phase condensée est idéale si elle peut être considérée comme **indilatable** et **incompressible**. Cela revient à considérer  $\alpha = 0$  et  $\chi_T = 0$ , et donc  $dV = 0$ . Son équation d'état se réduit à

$$V = cte$$

On pourra écrire  $V = nV_m$  avec  $n$  le nombre de mole et  $V_m$  le volume molaire.

## II. Variation d'énergie interne à volume constant

### II.1. Choix des variables

On a vu que l'énergie interne comptabilisait l'énergie à l'échelle microscopique.

L'énergie cinétique microscopique est directement liée à la température. L'énergie potentielle d'interaction dépend de la distance intermoléculaire et donc du volume occupé par le système. Le système étudié étant fermé, le nombre de mole  $n$  de constituants qu'il contient est constant et ne sera donc pas considéré comme une variable du système.

De manière générale, l'énergie interne de  $n$  moles d'une phase donnée pourra s'écrire comme une fonction de deux variables d'état : on dit que le système est divariant. Ainsi, on peut choisir les variables  $T$  et  $V$ .

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

### II.2. Capacité thermique à volume constant

Lorsqu'on augmente la température d'un système, on augmente son énergie cinétique microscopique et donc son énergie interne. Il faut donc lui fournir cette énergie. Or on constate que pour obtenir une même augmentation de température, certains systèmes doivent recevoir plus d'énergie que d'autres : il faut fournir moins d'énergie pour augmenter de  $1^\circ\text{C}$  la température d'une mole de métal que pour augmenter de  $1^\circ\text{C}$  la température de d'une mole d'eau.

On définit  $C_V$  la **capacité thermique à volume constant** d'un système par la relation :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$C_V$  se mesure en  $\text{J.K}^{-1}$ .

$C_V$  peut être interprétée comme étant la quantité d'énergie à fournir au système, à volume constant, pour augmenter sa température de  $1^\circ\text{C}$ .

On peut également définir :

- la capacité thermique molaire à volume constant

$$C_{V_m} = \frac{C_V}{n} \quad \text{en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

où  $n$  est le nombre de moles de corps pur contenues dans le système.

– la capacité thermique massique à volume constant

$$c_V = \frac{C_V}{m_{\text{syst}}} \quad \text{en } \text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

où  $m_{\text{syst}}$  est la masse de corps pur contenue dans le système.

Or  $m_{\text{syst}} = nM$  d'où  $c_V = \frac{C_V}{nM} = \frac{C_{V_m}}{M}$  avec  $M$  masse molaire du corps pur considéré.

Ainsi, à volume constant  $V = V_0$ ,  $dV = 0$  et

$$dU = U(T + dT, V_0) - U(T, V_0) = C_V(T, V_0)dT = nC_{V_m}(T, V_0)dT = m_{\text{syst}}c_V(T, V_0)dT.$$

### III. Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait

#### III.1. Énergie interne d'un gaz parfait

Lorsqu'on modifie le volume d'un gaz, on modifie la distance moyenne entre les molécules, donc leur énergie potentielle d'interaction, donc l'énergie interne. Or, dans un gaz parfait, les molécules n'interagissent pas à distance : la variation de volume n'aura donc aucun effet sur l'énergie interne.

**L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :  $U = U(T)$**

Par conséquent pour un gaz parfait :  $C_V = \frac{dU}{dT}$  avec a priori  $C_V = C(T)$ .

On peut **toujours** écrire pour un **gaz parfait** :

$$dU = U(T + dT) - U(T) = C_V(T)dT = nC_{V_m}(T)dT = m_{\text{syst}}c_V(T)dT$$

#### III.2. Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique

Un gaz parfait monoatomique (GPM) est uniquement constitué d'atomes. C'est le cas des gaz rares de la dernière colonne de la classification périodique.

On peut montrer en additionnant les énergies microscopiques d'agitation thermique que l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique a pour expression :

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

On en déduit, pour GPM :

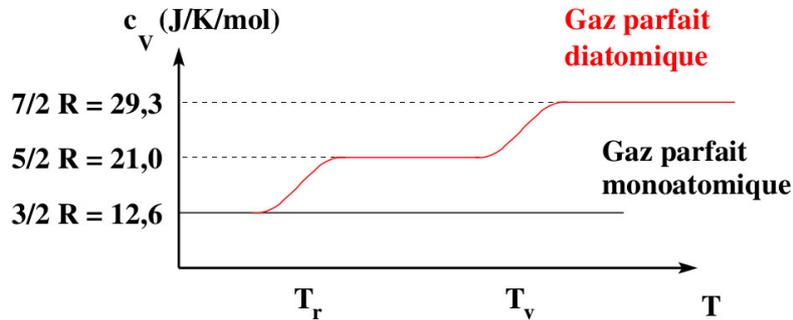
$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR$$

puis la valeur de la capacité molaire  $C_{V_m} = \frac{3}{2}R$ .

On obtient une valeur **indépendante de la température**.

### III.3. Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait diatomique

Considérons la courbe ci-dessous représentant l'allure de  $C_{V_m}$  en fonction de la température pour un gaz parfait diatomique.



Variation de la capacité calorifique molaire  $C_{V_m}$  en fonction de la température pour un gaz parfait diatomique. Les températures de transition  $T_r$  et  $T_v$  dépendent de chaque gaz diatomique, mais encadrent en général la température ambiante. Par exemple pour le dihydrogène  $T_r \simeq 60$  K et  $T_v \simeq 7000$  K.

On remarque que, dans un large domaine de température, la capacité thermique  $C_{V_m}$  est **constante** et, pour le gaz parfait diatomique

$$C_{V_m} = \frac{5}{2}R$$

*Remarque : Par rapport au GPM, un gaz parfait diatomique présente des degrés de liberté supplémentaires en rotation et vibration. Cela lui permet de stocker davantage d'énergie et donc d'avoir une capacité thermique plus élevée que celle du GPM.*

### III.4. Généralisation

De manière générale on pourra considérer la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait indépendante de la température. On peut alors exprimer simplement la variation d'énergie interne.

$$dU = C_V dT = nC_{V_m} dT = m_{\text{sys}} c_V dT$$

La variation d'énergie interne entre un état initial ( $V_1, T_1$ ) et un état final ( $V_2, T_1$ ) vaudra

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V (T_2 - T_1) = C_V \Delta T$$

le résultat ne dépend que des températures initiales et finales et pas des volumes.

#### Retenir :

Pour un **gaz parfait** :

$$\Delta U = C_V \Delta T = nC_{V_m} \Delta T = m_{\text{sys}} c_V \Delta T$$

avec

– pour un GPM :  $C_{V_m} = \frac{3}{2}R$

– pour un GP diatomique (donc pour l'air) :  $C_{V_m} = \frac{5}{2}R$

## IV. Capacité thermique d'une phase condensée idéale

Une phase condensée idéale est supposée **indilatable** et **incompressible**. Ainsi, on peut considérer que le volume d'une phase condensée ne varie pas :  $V = V_0 = Cte$ .

$$U(T, V) = U(T, V_0) = U(T)$$

Dans cette approximation l'énergie interne d'une phase condensée ne dépend que de la température. On pourra donc toujours écrire, pour une phase condensée

$$dU = C_V(T)dT$$

avec *a priori*  $C_V$  dépendant de la température.

Cependant, on travaillera souvent sur des intervalles de température où cette capacité thermique pourra être considérée comme constante. Dans ce cas

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V(T_2 - T_1) = C_V \Delta T$$

### Retenir :

Pour une phase condensée idéale :

$$\Delta U = C_V \Delta T = nC_{V_m} \Delta T = m_{\text{syst}} c_V \Delta T$$

Comme, par définition, le volume d'une phase condensée idéale ne varie pas, toutes les transformations subies se feront toujours à volume constant. On ne précise donc pas toujours capacité thermique *à volume constant*, on parle alors simplement de capacité thermique "tout court".

On note alors  $C_V = C$  la capacité thermique de la phase condensée. et l'expression précédente devient :

$$\Delta U = C \Delta T = nC_m \Delta T = m_{\text{syst}} c \Delta T$$

### Ordres de grandeur :

Pour les phases condensées, on utilise souvent les capacités thermiques massique  $c$ .

Ainsi pour l'eau  $c = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .

Pour de nombreux métaux aux températures usuelles  $C_{V_m} \simeq 3R$  (loi empirique de Dulong et Petit). *La comparer à la capacité thermique molaire de l'eau.*

Capacité thermique molaire d'un métal :  $C_{V_m} \simeq 3R \simeq 25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Capacité thermique molaire de l'eau :  $C_{V_m} = M_{H_2O} c = 18 \cdot 10^{-3} \times 4,18 \cdot 10^3 = 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
soit 3 fois plus que celle d'un métal.

Remarque : l'écart entre les capacités thermiques massiques est encore plus important.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Modèle du gaz parfait	Calculer un paramètre avec l'équation d'état du gaz parfait Citer quelques limites du modèle
Énergie interne $U$ d'un système Capacité thermique à volume constant dans le cas d'un gaz parfait Capacité thermique à volume constant d'une phase condensée indilatable et incompressible	Utiliser le fait que l'énergie interne ne dépend que de la température pour un gaz parfait. Utiliser le fait que l'énergie interne ne dépend que de la température pour une phase condensée incompressible et indilatable.