UE3 S1 PAES 2010

CARACTERISATION DES ETATS DE LA MATIERE

L'état gazeux
L'état liquide

Caractérisation des états de la matière gazeux et liquide : approche thermodynamique

1. INTRODUCTION – DEFINITIONS
2. TEMPERATURE – CHALEUR
3. GAZ PARFAIT – REEL – LOI DE BOLTZMANN
4. L'ENERGIE INTERNE
5. LE 1er PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE – ENTHALPIE
6. PRORIETES THERMIQUES DE LA MATIERE
7. Le 2ème PRINCIPE DE LA TD – DESORDRE ET SPONTANEITE
8. ENTHALPIE LIBRE – LOI ACTION MASSE

ETAT GAZEUX pris comme modèle

Puis Modèle de

ETAT LIQUIDE

1.1. Thermodynamique classique et statistique

- A pour but l'étude des systèmes macroscopiques en terme d'échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur.

  – *Classique (décrit)*
    - relations entre les propriétés **macroscopiques**

  – *Statistique (explique)*
    - lois de la mécanique $\longrightarrow$ **microscopiques**

- **Principes** fondamentaux

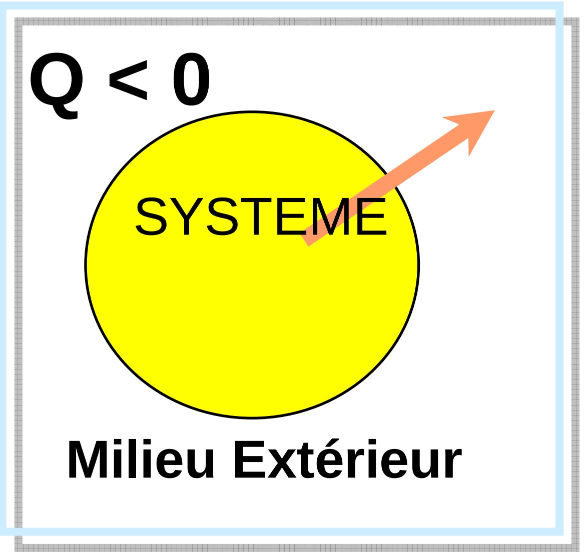
  – 1^{er} conservation de l'énergie

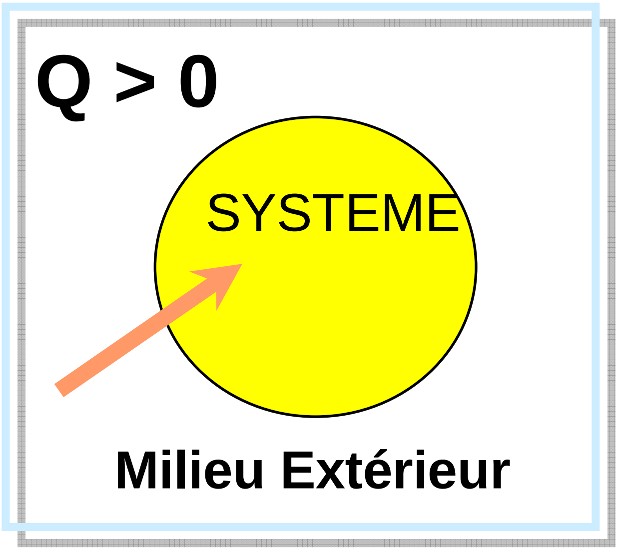
  – $2^{ème}$ sens d'une transformation

1.2. Définition Système Thermodynamique

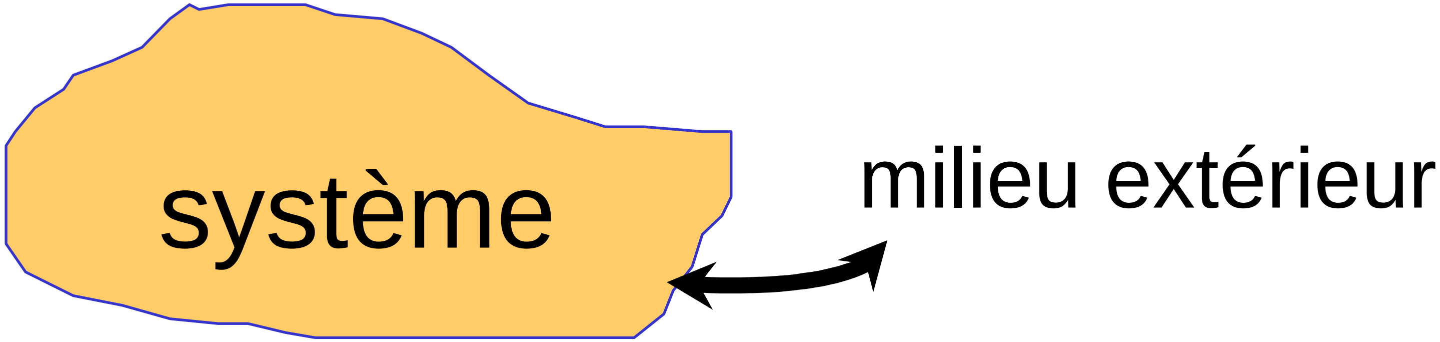
Système	Échange Matière	Échange Énergie
isolé	**non**	**non**
fermé	**non**	**oui**
ouvert	**oui**	**oui**

Par convention, une énergie **reçue** par le système est **positive** et une énergie **fournie** par le système est **négative**.

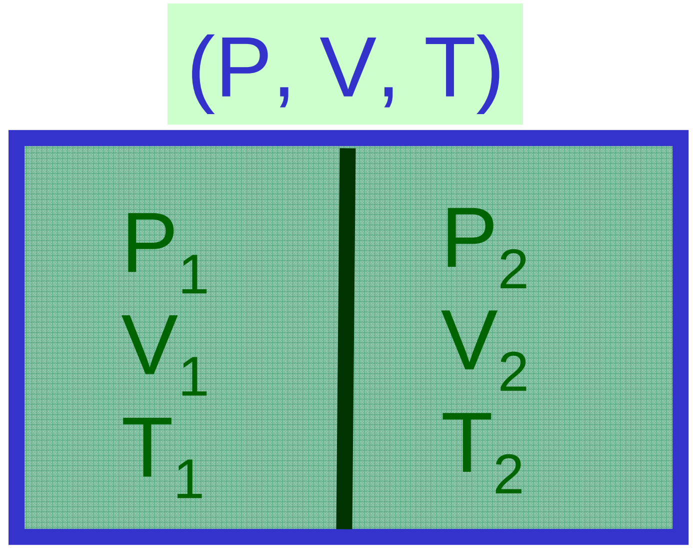




Q = 0 le système est dit adiabatique



- Macroscopiques (variables d'état)
  - variables **extensives** (**V**, **m**, ...):
    - proportionnelles à la quantité de matière
  - variables **intensives** (**P**, **T**, ...):
    - ne dépendent pas de la quantité de matière



$$\begin{cases} P_1 = P_2 = P \\ T_1 = T_2 = T \end{cases}$$

$$V_1 = V_2 = V/2$$

1.3. État d'équilibre

- État de repos à l'échelle macroscopique atteint spontanément par un système abandonné à lui-même.
- Les variables macroscopiques ont alors des valeurs bien définies et fixes.
- TD étudie les propriétés de la matière ***à l'équilibre***
- Système hors d'équilibre : paramètres macroscopiques (P, T, …) mal définis

1.4. Équation d'état

- Les différentes variables macroscopiques qui caractérisent un système ne sont pas toutes indépendantes
- Relation entre **V, P** et **T**

  - 2 de ces grandeurs : variables *indépendantes*
  - la 3ème : fonction de ces 2 variables

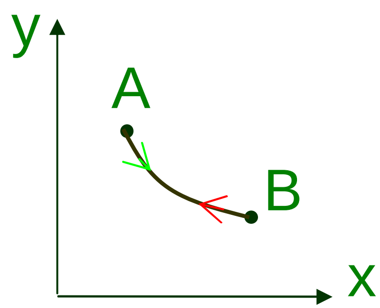
$$PV = nRT \qquad (R = 8{,}314\ \mathrm{J.mol^{-1}.K^{-1}})$$

- Équation d'état = Relation entre les variables d'état du système à l'équilibre.

1.5. Transformations

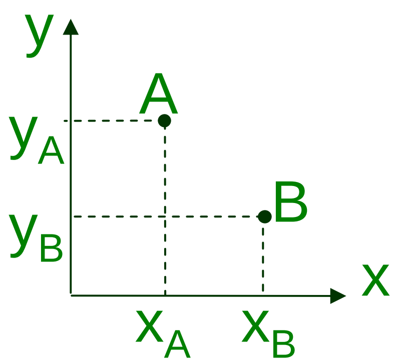
Quand l'état d'un système change,
il est temporairement hors équilibre.

- ***Réversibles***



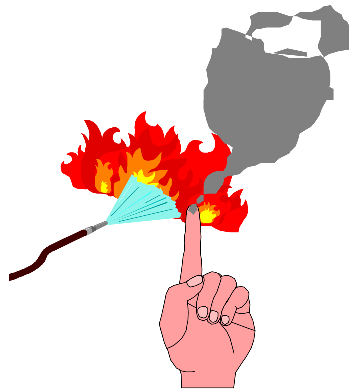
  - Système à chaque instant dans un état très proche d'un état d'équilibre
  - Il suffit de changer très peu les conditions extérieures pour que le sens de la transformation se renverse
  - Transformation infiniment lente

- Les transformations qui ont lieu spontanément dans la nature sont ***irréversibles*** en raison principalement des forces de frottement qui transfèrent de l'énergie thermique au milieu extérieur (phénomènes dissipatifs).



2. Température et Chaleur

2.1. Température et Chaleur

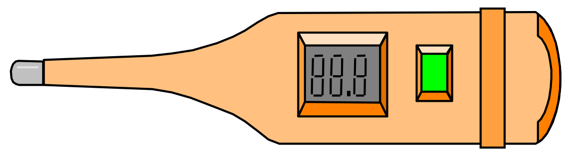


- Notion <u>*subjective*</u> de la température : par le sens du toucher
- Nécessité d'une **référence**

2.2. Échelles de température

- Grandeur physique x du thermomètre : température T = f(*x*) [ex: x = hauteur d'une colonne de Hg et T = ax + b]
- **Echelle de température Celsius (centésimale)**
  – Intervalle entre température d'ébullition de l'eau (T_e = 100° C) et température de fusion de la glace (T_f = 0° C) à P_{atm}, divisé en **100** parties égales :

$$T(°C) = 100 \cdot \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}$$



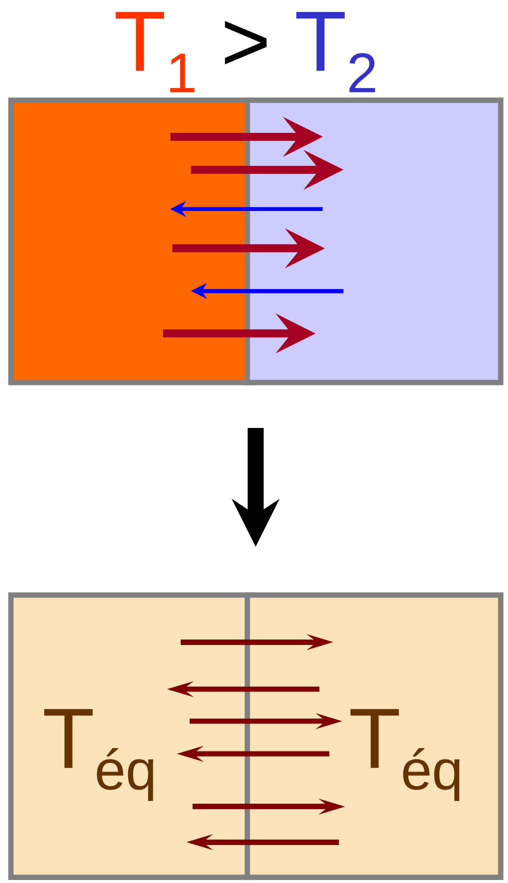
Relation linéaire rarement vérifiée

2.3. Équilibre Thermique

- 2 systèmes de températures différentes au contact l'un de l'autre :
  - le plus chaud se refroidit
  - le plus froid se réchauffe

  jusqu'à l'égalité des températures

- Quand l'évolution a cessé :
  Équilibre thermique



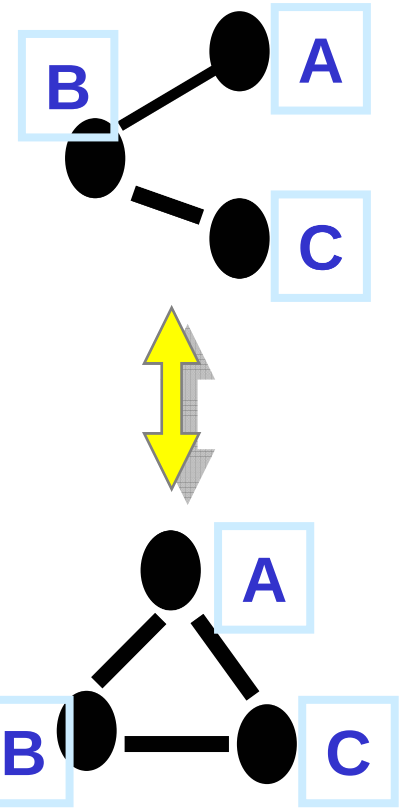
2.4. Principe zéro de la TD

- Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux

  - Si on définit la température d'un système particulier (= thermomètre **B**)

  - Alors la température d'un système est définie comme étant la même que celle du thermomètre en équilibre thermique

- Deux systèmes à la même température sont alors en équilibre thermique entre eux

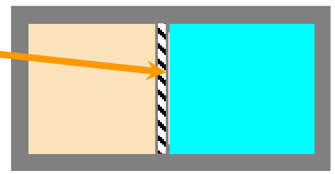


(= équilibre thermique)

2.5. Chaleur - Équilibre thermique

- L’agitation moléculaire plus importante des systèmes chauds se transmet aux systèmes froids lors de collisions en transférant ainsi de l’*énergie*.
- *Chaleur Q (énergie thermique) :* : énergie transférée par chocs moléculaires désordonnés
- *À l’équilibre thermique,* le transfert de chaleur cesse.

  Équilibre thermique très lent à s’établir
- Paroi adiabatique : ne transmet pas la chaleur (isolante) (ex : laine de verre, polystyrène)



- Transformation adiabatique :
  le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur (rapide)
- Paroi diathermique : perméable à la chaleur

3. Gaz parfait Gaz réel

3.1. Le modèle du gaz parfait

État idéal vers lequel tendent les gaz quand ils sont dilués :

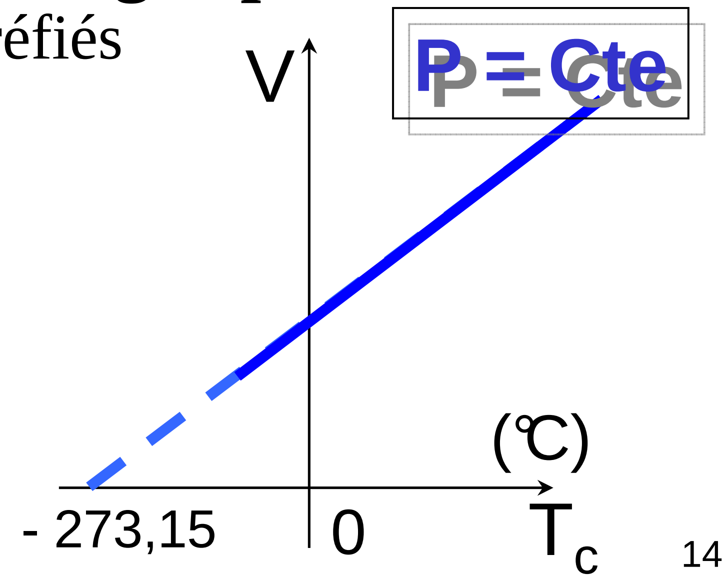
distance intermoléculaire moyenne >> portée des forces intermoléculaires ⇒ pas d'interactions mutuelles

⇒ { **molécules ponctuelles, sans interactions**
libre déplacement à l'intérieur du récipient

Ces hypothèses ⇒ $\mathbf{P\,V = a\,T_c + b}$ (T_c en °C)

3.2. La température absolue d'un gaz parfait

– Comportement des gaz réels raréfiés
  V et P en fonction de T_C



– T minimum (zéro absolu)
– T absolue (K)

$$\mathbf{T = T_C + 273{,}15}$$

$$\mathbf{\Delta T = \Delta T_C}$$

3.3. Échelle de température absolue - Kelvin

glace fondante — eau bouillante

$$P_0 \cdot V_0 = C \cdot T_0 \qquad\qquad P_{100} \cdot V_{100} = C \cdot T_{100}$$

C constante qui dépend de la masse de gaz

$$T_{100} = T_0 + 100$$

$$T_0 = 100 \cdot \frac{P_0 V_0}{P_{100} V_{100} - P_0 V_0} = 273{,}15°C$$

$$T(K) = T_C(°C) + 273{,}15$$

PV = nRT $\qquad R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

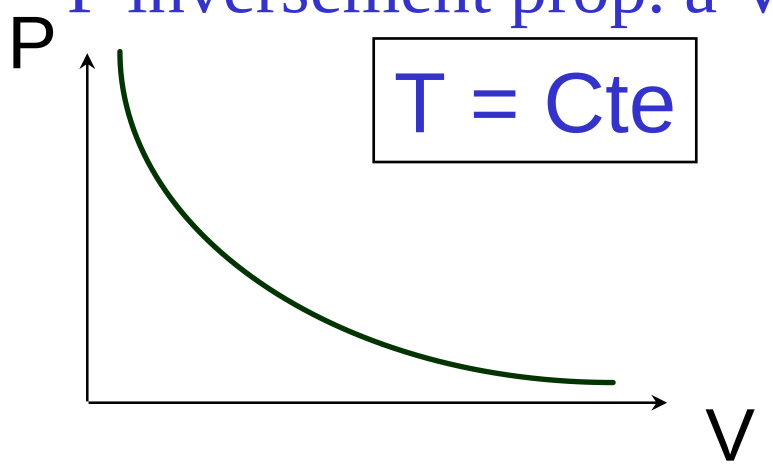
- **Valable pour tous les gaz** à haute température et à faible concentration

3.4. PV = nRT résume plusieurs lois

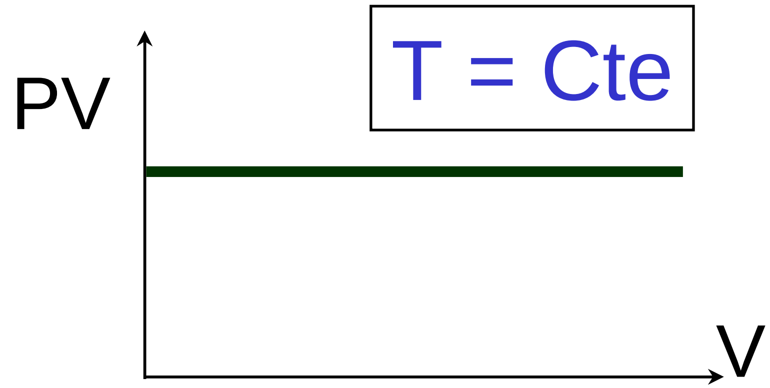
– loi Boyle – Mariotte

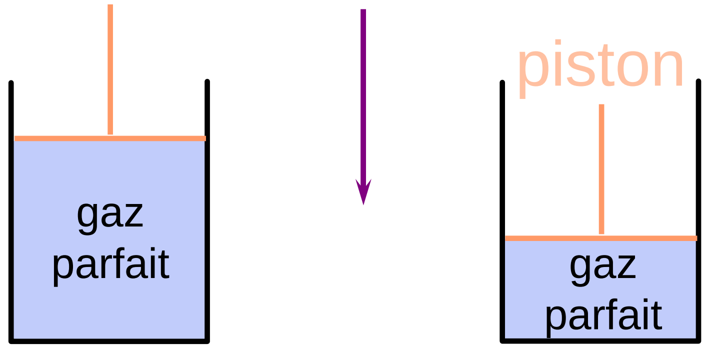
A température constante (transformation isotherme)

P inversement prop. à V



PV constant





P_1, V_1, T_1 $\qquad$ $P_2, V_2 = V_1/2, T_2$

Lorsque $T_2 = T_1 \rightarrow PV = Cte$

$$P_1V_1 = P_2V_2 = \frac{P_2V_1}{2}$$

$$P_2 = 2P_1$$

3.4. PV = nRT résume plusieurs lois

– Loi Gay-Lussac et Loi de Charles

- A pression constante

  transformation isobare

  $V = V_0(1 + \alpha T)$ α coef dilatation isobare (K^{-1})

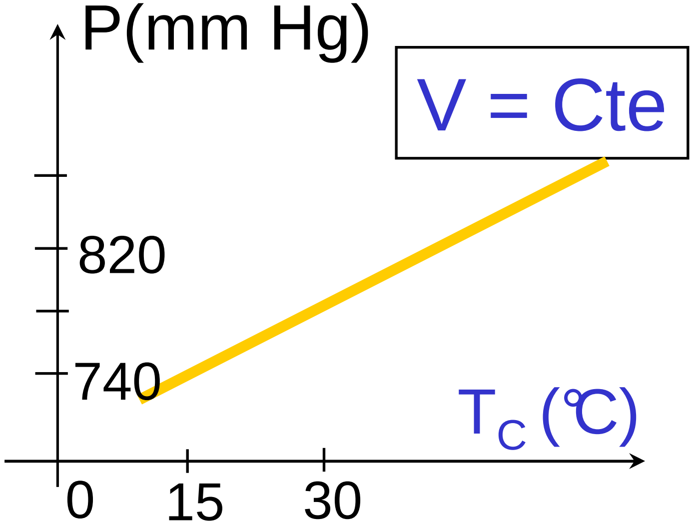
  <u>Loi de Gay-Lussac</u>

- A volume constant

  transformation isochore

  $P/T = Cte$

  <u>Loi de Charles</u>



– Loi d'Avogadro

Volume occupé par une mole de gaz parfait à

$T_C = 0°C$ et $P = P_0 = P_{atm} = 1{,}013.10^5$ Pa ?

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 8{,}314 \times 273{,}15}{1{,}013.10^5} \approx 22{,}4 \text{ L}$$

3.5. A l'échelle microscopique

$$\longrightarrow \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1} = 8{,}62.10^{-5}\ eV.K^{-1}$$

$PV = Nk_BT$ $\qquad$ k_B = cste de Boltzmann

à l'équilibre $\qquad$ N = nombre de molécules

W fourni $\Rightarrow$ Énergie interne augmente

Degré d'agitation des molécules

Température = paramètre qui caractérise ce degré d'agitation

3.6. Équivalence micro/macro de la T° absolue

$$PV = Nk_BT$$

$$PV = nRT$$

$$k_B = \frac{n}{N}R = \frac{R}{N_A}$$

N nombre de molécules

k_B constante de Boltzmann

n nombre de moles

R constante des gaz parfaits

$N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

nombre (constante) d'Avogadro

3.7. Température & énergie moléculaire

$$E_{c,moy} = \frac{1}{N}\left(\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^{\ 2}\right) = \frac{1}{2} m \left(\frac{1}{N}\sum_i v_i^{\ 2}\right) = \frac{1}{2} m v_{qmoy}^2$$

$$v_{qmoy}^2 = \frac{1}{N}\left(\sum_i v_i^2\right) = \frac{1}{N}\left(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \ldots\right)$$

3.8. Théorie cinétique des gaz parfaits : pression, énergie Interne

- pression P exercée par les N molécules sur les parois : $$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m v_{qmoy}^2 \qquad (1)$$
- Énergie cinétique totale de **translation** : $$U_t = \frac{N}{2} m v_{qmoy}^2 \qquad (2)$$

$$PV = \frac{2}{3} U_t \rightarrow U_t = \frac{3}{2} N k_B T \qquad (3)$$

3.9. Énergie cinétique moyenne et vitesse quadratique moyenne

- Vitesse quadratique moyenne : $v_{qmoy} = \sqrt{\overline{v^2}}$

Alors (2) & (3) $\Rightarrow$ $v_{qmoy} = \sqrt{\dfrac{2U_t}{N.m}} = \sqrt{\dfrac{3k_B T}{m}} = A\sqrt{T}$

Exemple: Quelle est la vitesse quadratique moyenne d'une molécule de dihydrogène (H_2) à la température T ?

$$A = \sqrt{\frac{3k_B}{m}} = \sqrt{\frac{3R/N_A}{M_A/N_A}} = \sqrt{\frac{3R}{M_A}} = \sqrt{\frac{3\times 8,314}{2.10^{-3}}}$$

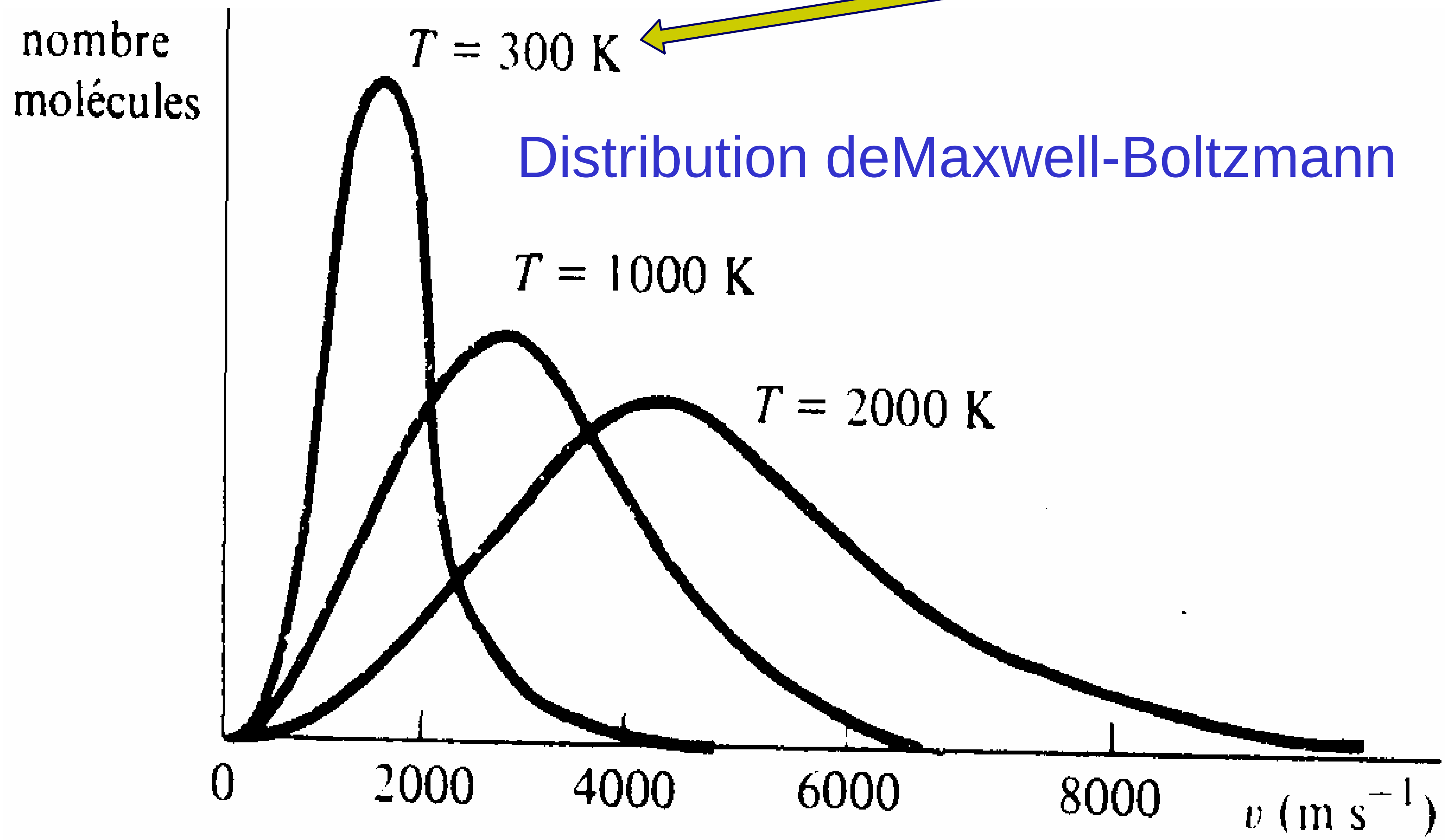
T = 300 K : $v_{qmoy} = 1,93.10^3$ m/s $\qquad E_{c,moy} = 6,21.10^{-21}$ J

T = 1000 K : $v_{qmoy} = 3,53.10^3$ m/s

T = 2000 K : $v_{qmoy} = 5,0.10^3$ m/s

3.10. Distribution des vitesses moléculaires de H_2

Pour une molécule de dihydrogène à 27 °C : $v_{qmoy} = 1,93.10^3$ m.s^{-1}

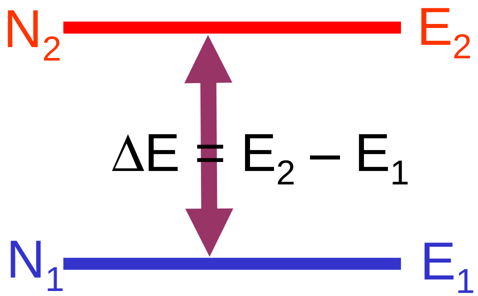


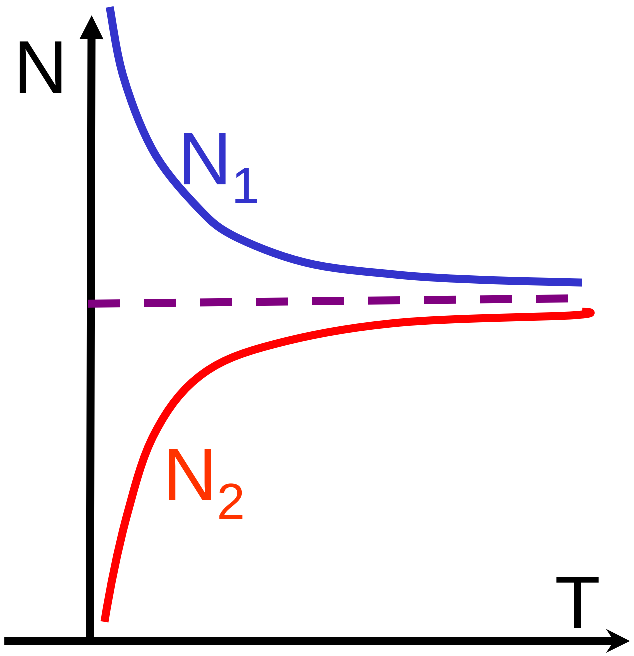
3.11. Facteur de Boltzmann

→ proba d'occupation d'un niveau d'énergie

$$e^{-\frac{E}{k_B T}} = e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Rapport de population entre 2 états d'énergie à une température d'équilibre :





$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

3.12. Mélange de gaz parfaits – Loi de Dalton

- Chaque gaz du mélange se comporte comme si les autres gaz étaient absents (pas d'interaction).
- La **pression partielle** de chaque gaz est celle qu'il exercerait s'il occupait seul tout le volume :

Ex : n_{O_2} moles d'O_2 + n_{N2} moles de N_2

Les pressions partielles du O_2 et du N_2, P_{O_2} et P_{N_2} satisfont chacune à une équation d'état :

$$
\begin{array}{rl}
 & P_{O_2} \,.\, V = n_{O_2} \,.\, RT \\
+ & P_{N_2} \,.\, V = n_{N_2} \,.\, RT \\
\hline
\end{array}
$$

$$(P_{O_2} + P_{N_2})\, V = (n_{O_2} + n_{N_2})\, RT$$

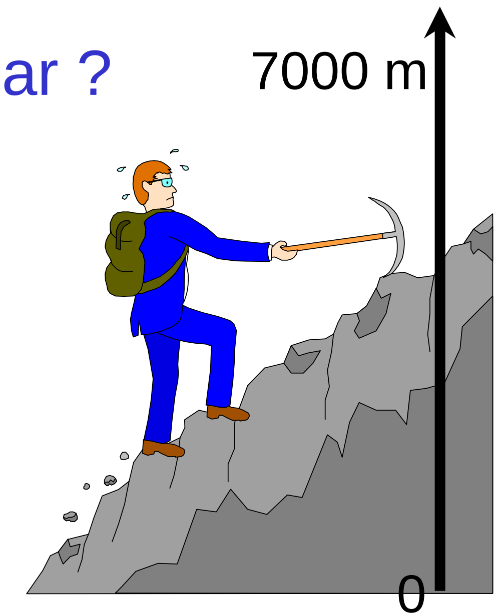
$PV = nRT$ avec pression totale $P = (P_{O_2} + P_{N_2})$

et nb total de moles $n = (n_{O_2} + n_{N_2})$

Loi de Dalton : La pression du mélange est égale à la somme des P partielles des différents gaz.

Mélange de gaz parfaits - Applications

Calcul de P_{O_2} au niveau de la mer et à une altitude de 7000 m où $P = 0{,}45.10^5$ Pa = 0,45 bar ?



(une mole d'air sec : 0,78 mol de N_2, 0,21 mol de O_2, 0,009 mol d'Ar, ... proportions ~ constantes jusqu'à une altitude de 80 km)

$$P_{O_2} / P = n_{O_2} / n = 0{,}21$$

- Niveau de la mer : P = 1 bar $\rightarrow P_{O_2} = 0{,}21$ bar
- À 7000 m : P = 0,45 bar $\rightarrow P_{O_2} = 0{,}21 \times 0{,}45 = 0{,}095$ bar

3.13. Solubilité des gaz – Loi de Henry

La concentration C_d d'un gaz dissous dans le plasma sanguin est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz dans l'air respiré.

$$C_d = \Phi_T.P$$

Φ_T Coefficient de solubilité dépend de :

- la nature du gaz ET du liquide
- la température

Exemple : Plongeurs respirent un gaz enrichi en N_2

À 20 m : P ≈ 3 P_{atm} → P_{O_2} et P_{N_2} ≈ 3 x Pnormale

Coefficient de solubilité du N_2 est élevé

→ Remontée rapide ⇒ Maladie des Caissons (Bulles os, tissus)

Application Médicale: Ventilation O_2 pur, oxygène hyperbare2525

Plongée sous-marine

- L'homme commence à souffrir de la toxicité de l'O_2 à partir du moment où la $\mathbf{P_{O_2}}$ atteint environ 0,8 bar.
- Sachant que la pression hydrostatique augmente d'1 bar tous les

$$h = \Delta P / \rho g = 10{,}3 \text{ m}$$

déterminer la profondeur H à laquelle la respiration d'air de composition normale entraînerait des effets toxiques dus à l'O_2 :

$$P_{O_2} / P = n_{O_2} / n = 0{,}21$$

$$P = 0{,}8 / 0{,}21 = 3{,}81 \text{ bars}$$

$$H = (3{,}81-1) \times 10{,}3 \approx 29 \text{ m}$$

3.14. LES GAZ REELS

- Forces intermoléculaires

  (répulsion à courte distance, attraction à longue distance)

- Equation de Van der Waals (pour n = 1 mol)

$$\left(P+\underbrace{\frac{a}{V^2}}\right)(V-\underbrace{b})=RT$$

Pression supplémentaire due aux interactions entre les molécules

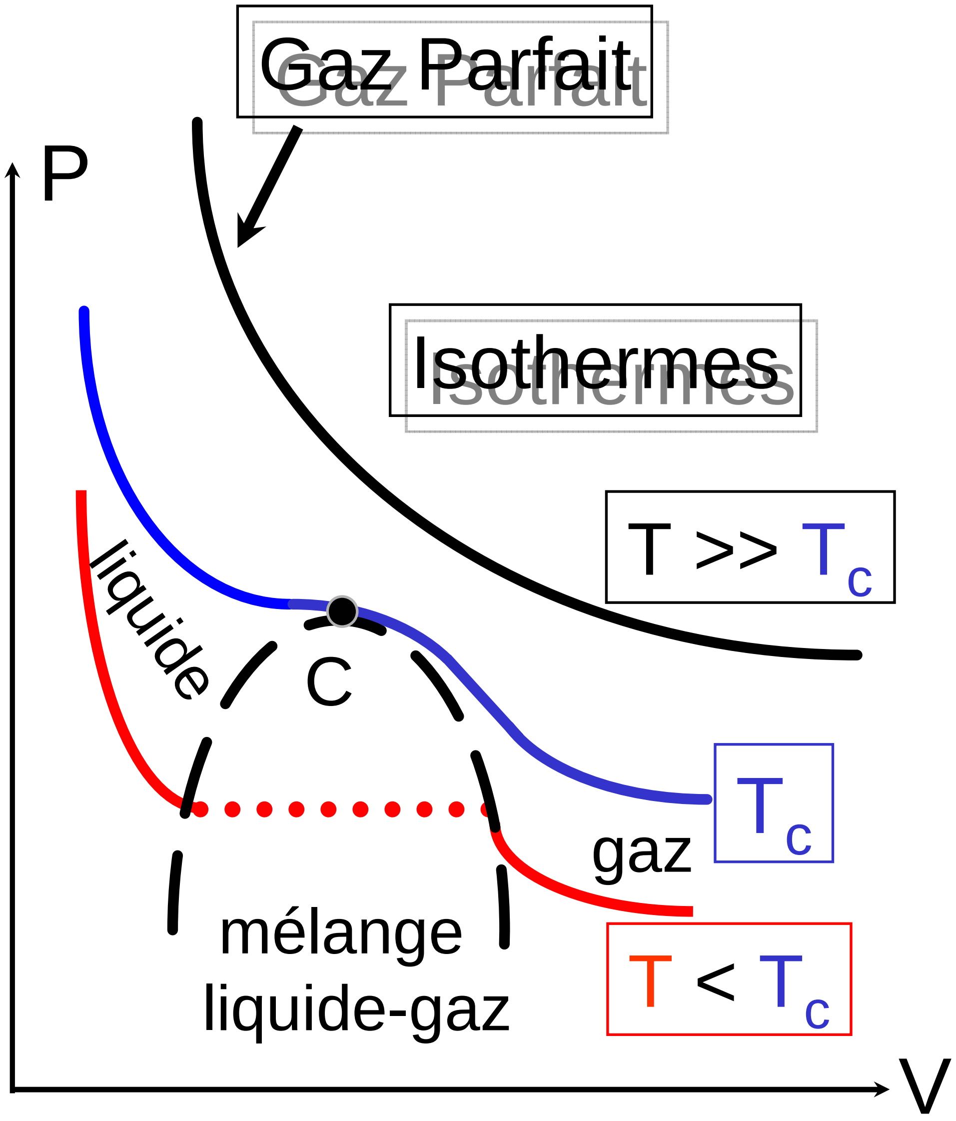
volume des molécules (covolume)

3.15 Gaz réels - Isothermes

••••••••••: palier de liquéfaction (mélange liquide - gaz)

— — -: courbe de saturation

– C: point critique à partir duquel apparaît la phase liquide - gaz
– la valeur de T_C dépend du gaz



4. L’ENERGIE INTERNE

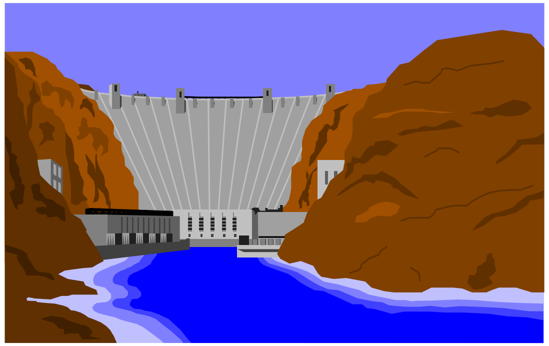
5. 1er PRINCIPE TD - ENTHALPIE

6. Prop. THERMIQUES DE LA MATIERE

7. 2ème PRINCIPE DE LA TD – ENTROPIE
DESORDRE ET SPONTANEITE

8. ENTHALPIE LIBRE et LOI ACTION
MASSE

L'énergie interne (U)



- énergie associée à la mécanique interne du système à l'échelle microscopique

$$U = \sum E_c + \sum E_p$$

- Gaz parfait
  - $E_P = 0$ (pas d'interactions entre molécules)
  - $U_t = E_C$

$$U = U_t = \sum \frac{1}{2} m v_i^2$$

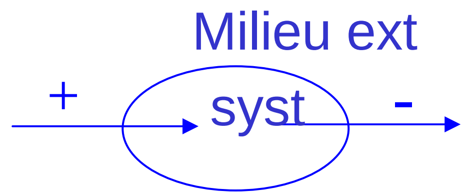
- système *à l'équilibre* : U **constante**
- f° de l'état macroscopique du système [(*V*,*T*); (*V*,*P*); (*P*,*T*)]
- U est une fonction d'état
  - f° des 2 variables indépendantes choisies :

$$U = U(V,T);\ U = U(P,T)$$

$$\mathbf{\Delta U = U_f - U_i}$$

Échanges d'énergie du système avec le milieu extérieur $\Delta U = W + Q$

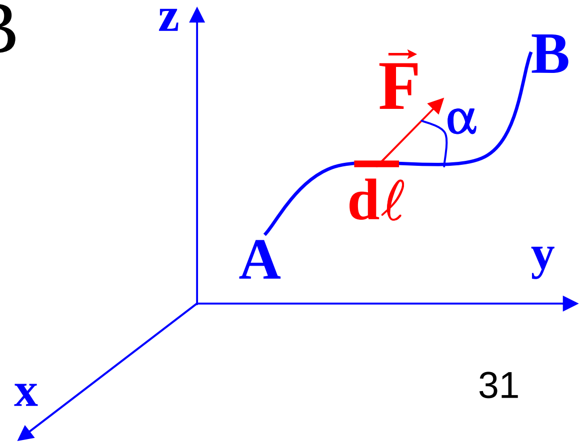
- Travail W : forces ordonnées
- Chaleur Q : interaction désordonnée des molécules



- Convention de signe : **positif** quand "**reçu**" par le système

Travail d'une force

- Définition
  - Point matériel soumis à l'action d'1 force extérieure $\vec{F}$, se déplaçant selon la trajectoire AB
  - Déplacement élémentaire :
    - norme $\left\| \overrightarrow{d\ell} \right\|$
    - direction tangente à trajectoire
    - sens du déplacement



Travail d'une force

– Travail élémentaire δW de la force $\vec{F}$:

$$\boxed{\delta W = \vec{F} \cdot \overrightarrow{d\ell} = \left\|\vec{F}\right\| \cdot \left\|\overrightarrow{d\ell}\right\| \cos\alpha}$$

grandeur scalaire algébrique (> 0 ou < 0)

$0 \leq \alpha < \pi/2 \quad \Rightarrow \quad \cos\alpha > 0 \quad \Rightarrow$ travail moteur

$\alpha = \pi/2 \quad \Rightarrow \quad \cos\alpha = 0 \quad \Rightarrow$ travail nul

$\pi/2 < \alpha \leq \pi \quad \Rightarrow \quad \cos\alpha < 0 \quad \Rightarrow$ travail résistant

– Expression analytique :

$$\delta W = \begin{pmatrix} F_x & F_y & F_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = F_x \cdot dx + F_y \cdot dy + F_z \cdot dz$$

– Travail total de A à B :

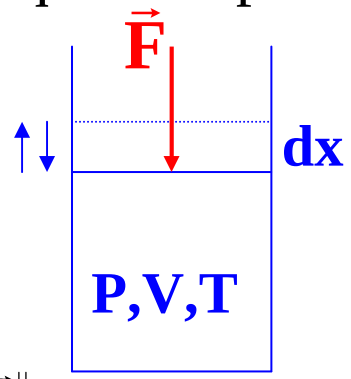
$$\boxed{W_{AB} = \int_A^B \vec{F} \cdot \overrightarrow{d\ell}}$$

circulation du vecteur le long de la trajectoire AB

$[W] = ML^2T^{-2}$ u SI → joule (J)

– Exemple : travail des forces de pression

- **Transformation élémentaire**
  cylindre creux de section S, muni d'un piston et renfermant 1 gaz à la température T, à la pression P, qui occupe le volume V.

  $\vec{F}$: force de pression extérieure

  $$\delta W = \vec{F} \cdot \overrightarrow{dx} = \|\vec{F}\| \cdot \|\overrightarrow{dx}\| \cos\alpha$$

  $\alpha = 0$ si déplacement vers le bas
  $\alpha = \pi$ si déplacement vers le haut

  Avec $\|\vec{F}\| = P_{ext} \cdot S \quad \Rightarrow \quad |\delta W| = P_{ext} \cdot S \cdot \|\overrightarrow{dx}\| \qquad (|\cos\alpha| = 1)$

  $$|\delta W| = P_{ext} \cdot |dV|$$

- **Expression algébrique** du travail des f. de pression

  compression $dV < 0 \quad \leftrightarrow \quad$ travail moteur $\delta W > 0$
  détente $dV > 0 \quad \leftrightarrow \quad$ travail résistant $\delta W < 0$

- **Transformation réversible** $\Leftrightarrow P_{ext} = P$ à chaque instant

  $$\boxed{\delta W = -P \cdot dV}$$

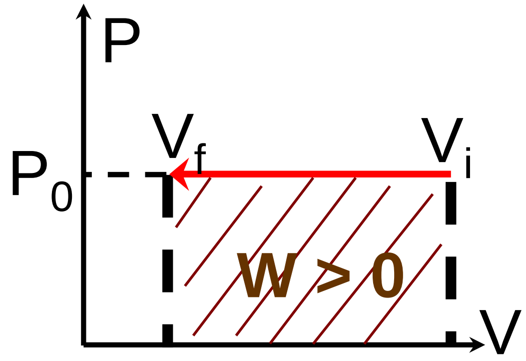
  $dV < 0 \quad \Rightarrow \quad$ $\underline{\delta W > 0}$ énergie méca reçue par syst
  $dV > 0 \quad \Rightarrow \quad$ $\underline{\delta W < 0}$ énergie méca fournie par syst

– Application : transformation à pression constante

$$\delta W = -PdV$$

$$W = \int_i^f \delta W = -\int_{V_i}^{V_f} PdV$$

$$\boxed{P = P_0 \rightarrow \ W = -P_0\left(V_f - V_i\right)}$$



– Transformation finie, réversible, isoT d'1 GP

- $V_i \rightarrow V_f$, $P_i \rightarrow P_f$, $T = cte$

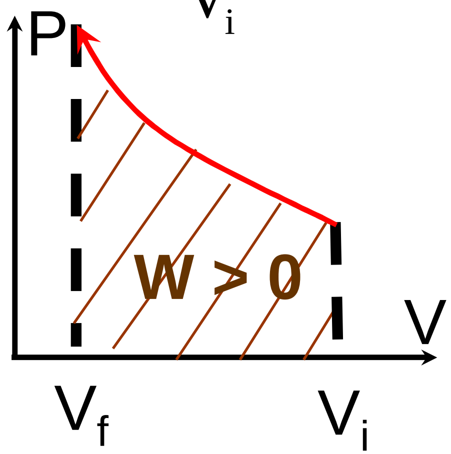
$$W = \int_{V_i}^{V_f} -P \cdot dV$$

- équation d'état des gaz parfaits $\rightarrow P = nRT/V$

$$W = -nRT\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V} = -nRT\left[\ell nV\right]_{V_i}^{V_f} == -nRT\,\ell n\frac{V_f}{V_i}$$

$$\boxed{W = nRT\ \ell n\frac{V_i}{V_f}} \qquad \boxed{W = nRT\ \ell n\frac{P_i}{P_f}}$$

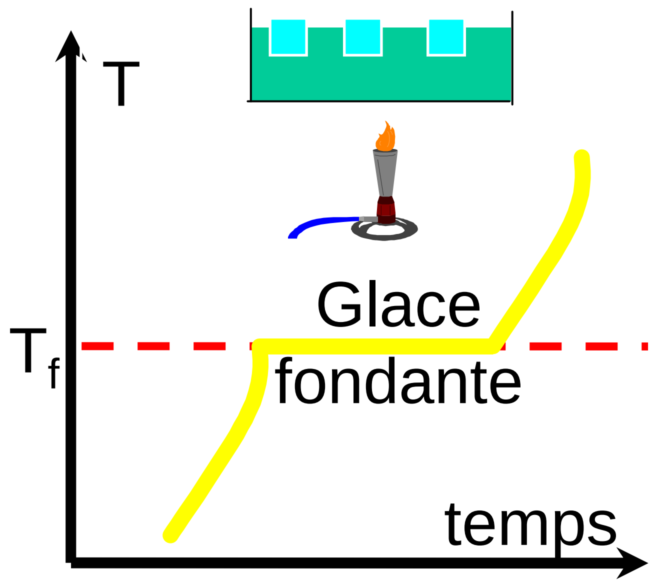
car à T cte $\rightarrow P_iV_i = P_fV_f$



Chaleur Q - joule

interaction désordonnée des molécules (énergie thermique)

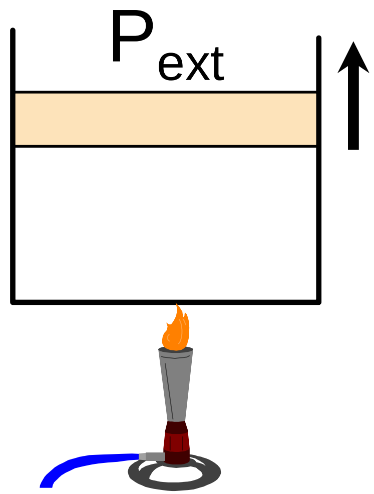
- Q n'est pas une fonction d'état !!!
- Expression en unité SI d'énergie : joule (J)
  - Historiquement : calorie = quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 g d'eau de 14,5 °C à 15,5 °C
  - Facteur de conversion : 4,18 J.cal^{-1}



Chaleur Q – joule

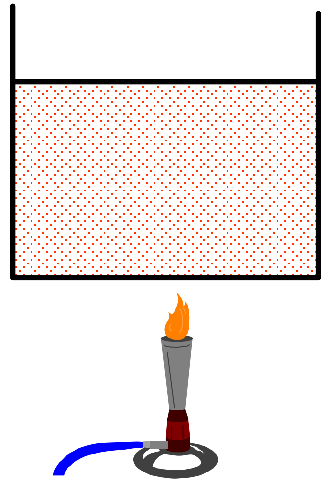
- La chaleur est équivalente à de l'énergie !

  – $Q \rightarrow W \neq 0$
  Ex: dilatation d'un gaz à P_{ext} cte :
  $W = - P_{ext}(V_f - V_i)$



P_{ext} = Cte

  – Q mais $W = 0$ (V cte) :
  $Q = U_f - U_i$
  L'énergie cinétique moyenne des molécules augmente



V = Cte

5. Le 1er principe de la thermodynamique - Enthalpie

Le premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie ΔU du système au cours d'une transformation quelconque est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur.

$$\boxed{\Delta U = W + Q}$$

$$\boxed{dU = -PdV + \delta Q}$$

Transformations réversibles & irréversibles

3 δQ différentes selon couple (P,V), (T,V), (P,T)

Capacité calorifique à volume constant C_v

Par définition : $$C_v = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$$

Puisque U = f (T) uniquement, pour 1 GP

Capacité calorifique à pression constante C_p

$$C_P = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

ENTHALPIE $$H = U + PV$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dH}{dT}$$

Puisque H = f (T) uniquement, pour 1 GP

Capacités calorifiques massiques c_V et c_P

$$c = \frac{\delta Q}{m.dT} = \frac{Q}{m(T_f - T_i)}$$

$$Q = mc(T_f - T_i) \qquad T_f - T_i = \frac{Q}{mc}$$

(c moyen ou c (T) ~ constante)

Capacités calorifiques molaires $c_{V\,mol}$ et $c_{P\,mol}$

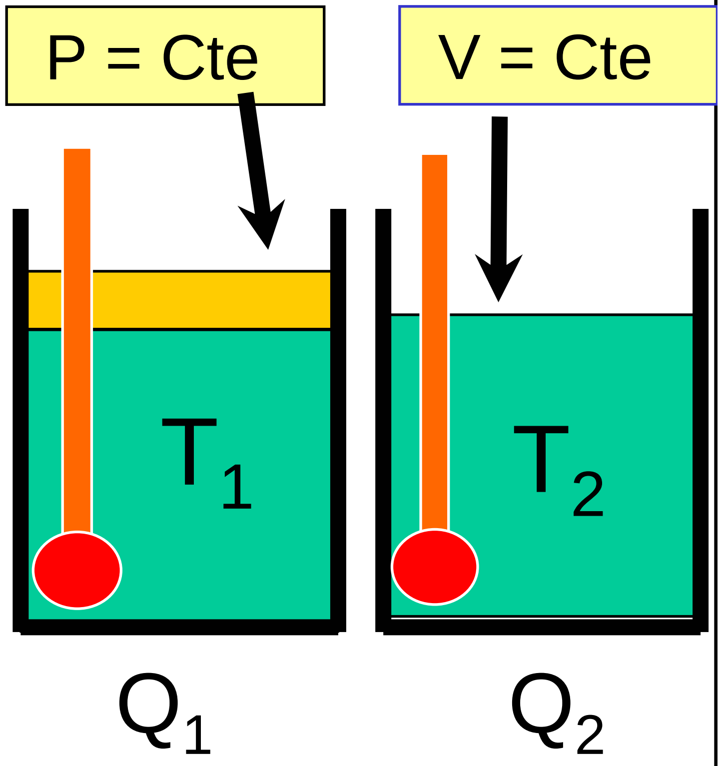
$$c_{p\,mol} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P \qquad c_{v\,mol} = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_{p\,mol}}{c_{v\,mol}}$$

Exemple de l'air - T = 300 K, P = P_0 = 1 bar

$$\boxed{Q_1 = Q_2 \Rightarrow T_1 < T_2}$$

$c_{p_{air}}$ = 1,006. 10^3 J. kg $^{-1}$.K^{-1}
$c_{v_{air}}$ = 0,720. 10^3 J. kg $^{-1}$.K^{-1}



Liquides: c_p # c_v du fait de leur relative incompressibilité

c_p(eau liquide) = 4,18.10^3 J.kg^{-1}.K^{-1} (1 kcal.kg^{-1}.K^{-1})

Chaleur réaction chimique
à pression constante $Q = \Delta H$

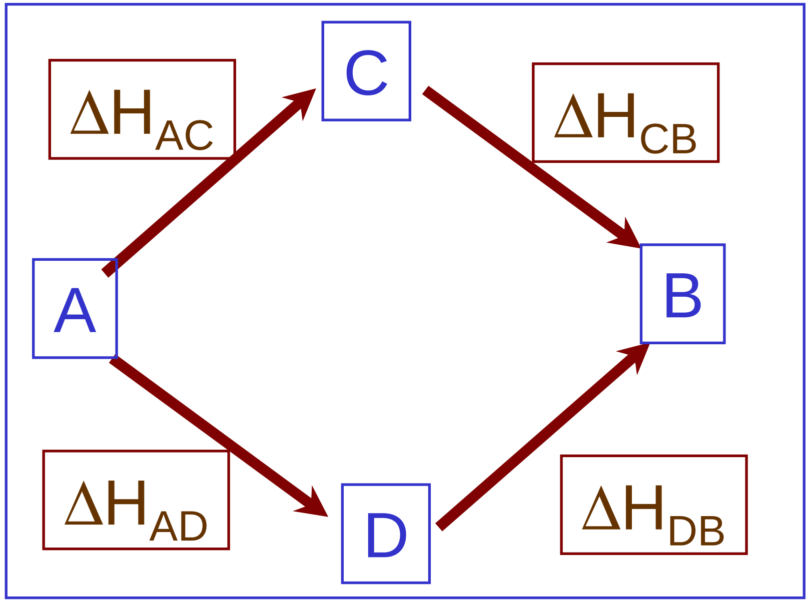
$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

or $\quad dP = 0$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\Delta H = Q}$$

$H = U + PV$

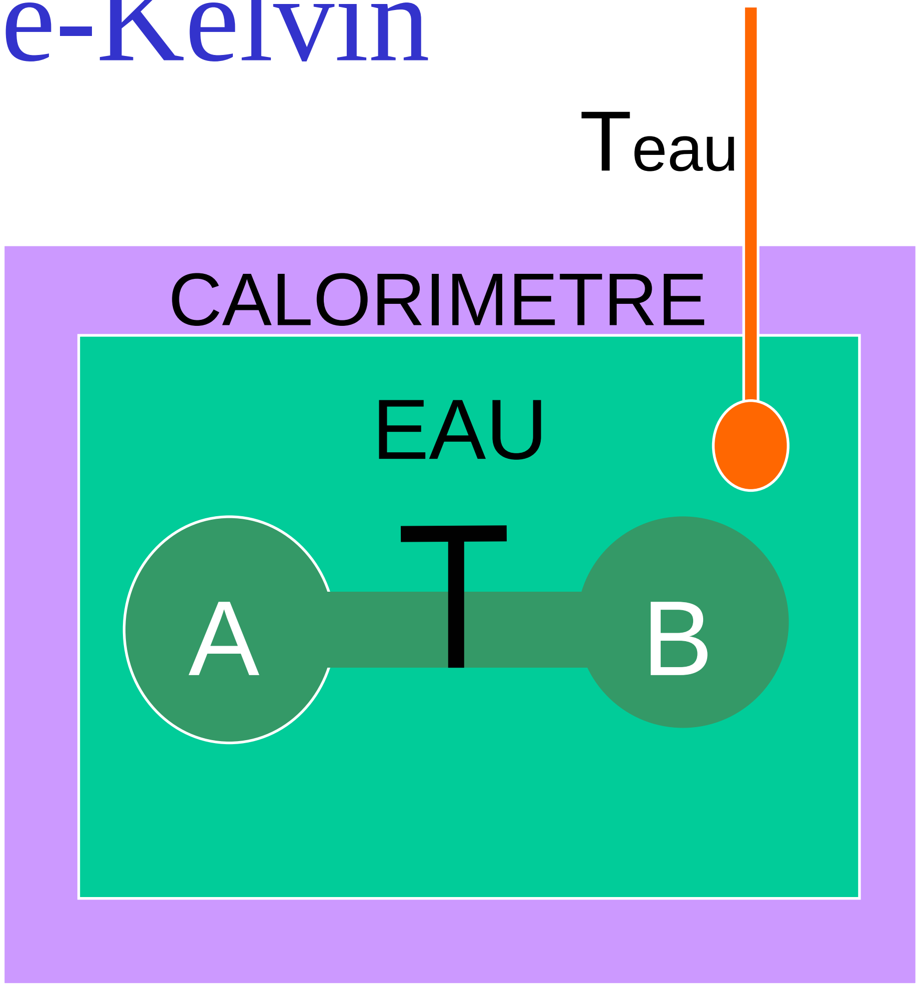


$A \rightarrow B$

$\Delta H_{AC} + \Delta H_{CB} + \Delta H_{AD} + \Delta H_{DB}$

Expérience de Joule-Kelvin

- Le gaz initialement contenu dans A se détend (A+B) mais à l'équilibre T reste inchangée
- U ne dépend que de la température
- U ne dépend pas du volume du gaz



$$U = U(T)$$

Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait ($\delta Q = 0$)

Compression : T augmente Détente : T diminue

$$\boxed{PV^{\gamma} = cte}$$

$$\boxed{T = \frac{cte}{V^{\gamma-1}}}$$

Démonstration :

$$dU = -PdV = C_v dT \qquad (1)$$

$$C_v dT + RT\frac{dV}{V} = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{dH}{dU} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \qquad (3)$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{VdP}{-PdV} \Leftrightarrow \frac{dP}{P} + \gamma\frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \ln P + \gamma \ln V = cte$$

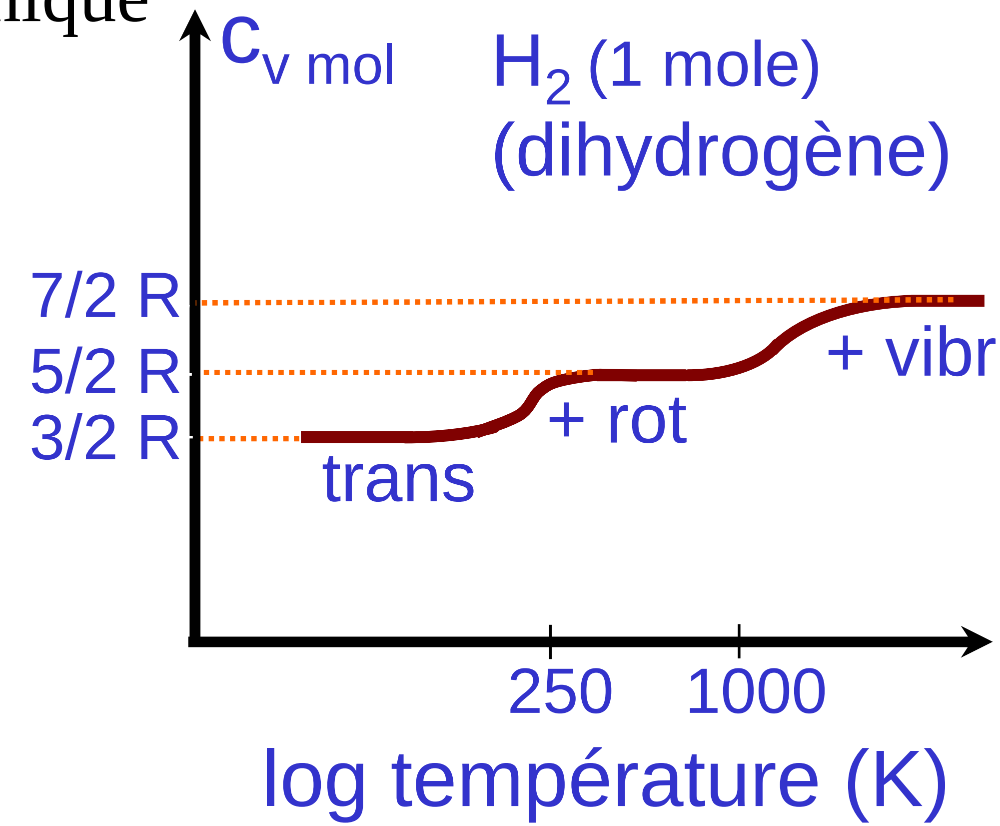
Capacité calorifique à volume constant (C_V) d'un gaz parfait polyatomique

U dépend également des énergies de rotation et de vibration

Exemple : GP diatomique

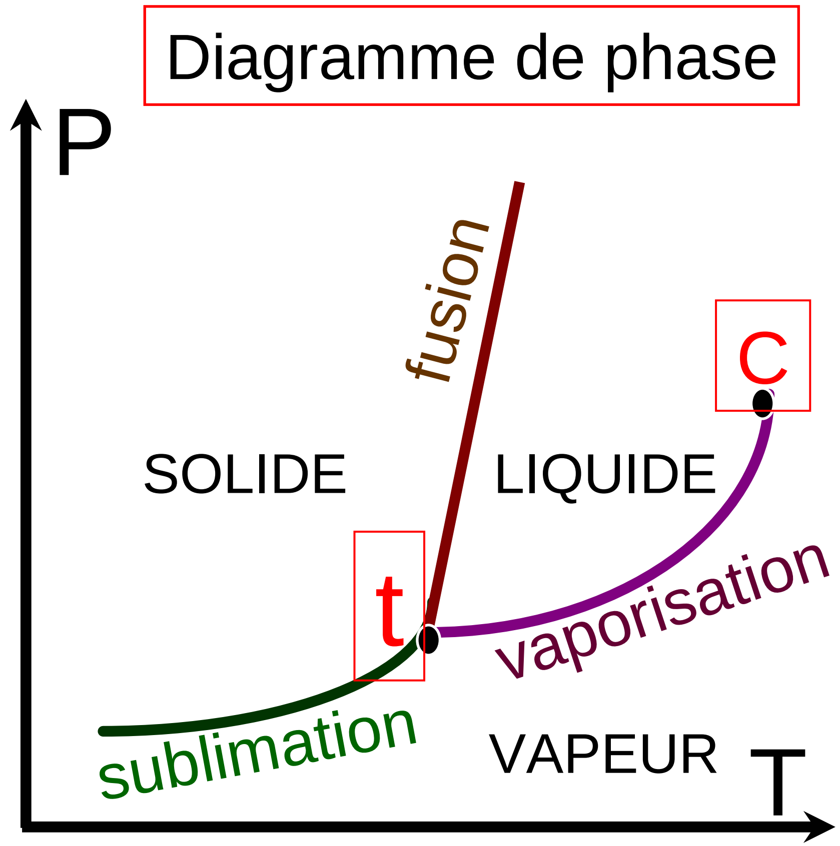
$$U_{mol} = \frac{5}{2} N_A k_B T = \frac{5}{2} RT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT}$$



Changement de phase d'un corps pur

- Phases solide, liquide ou gazeuse (vapeur)
- Changements de phase : à T bien définie
- Courbes d'équilibre : fusion, vaporisation, sublimation.
- Point triple **t** : 3 phases sont en équilibre simultanément
- Point critique **C**



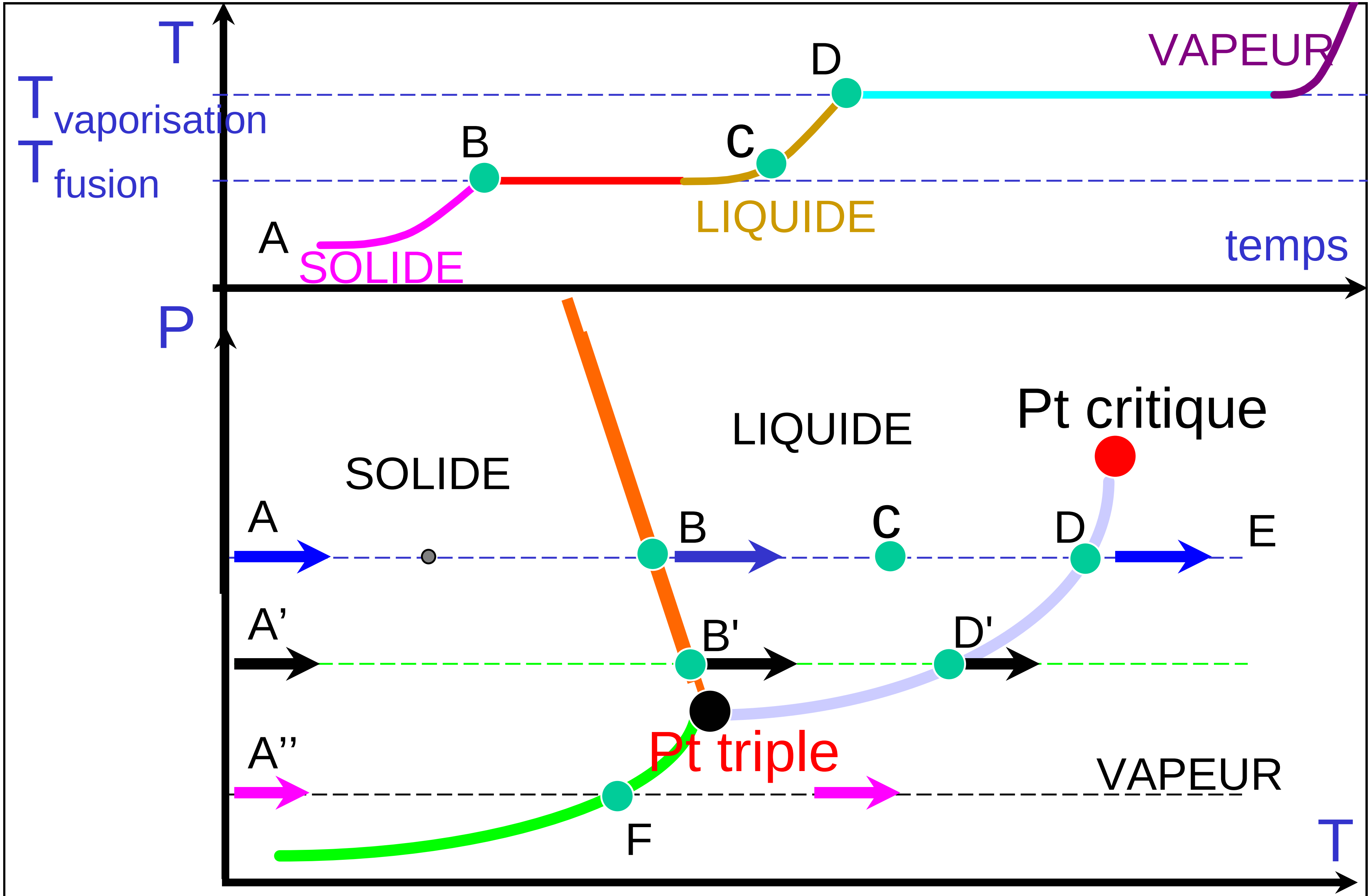


Diagramme de Phase de l'Eau

Chaleur Latente L de changement de phase

$$\boxed{Q = m \cdot L}$$

Chaleur Q absorbée ou produite par unité de masse lors d'un changement de phase à P = constante.

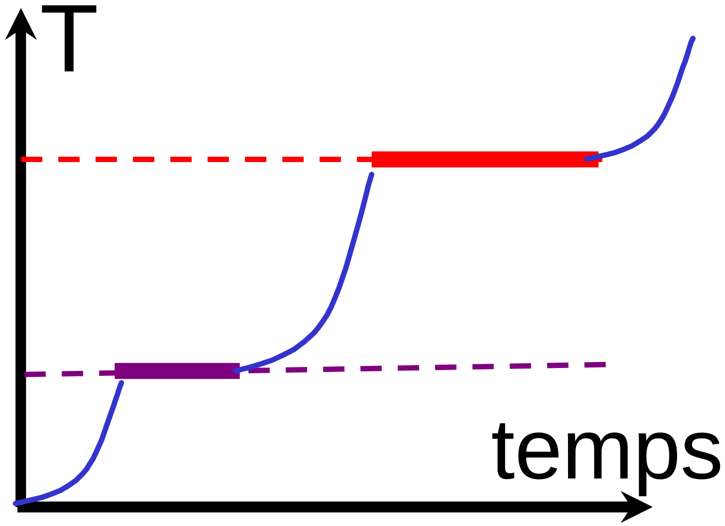
Exemple pour l'eau :

T_v = 100 °C

L_v vaporisation = 2255 kJ.kg^{-1}

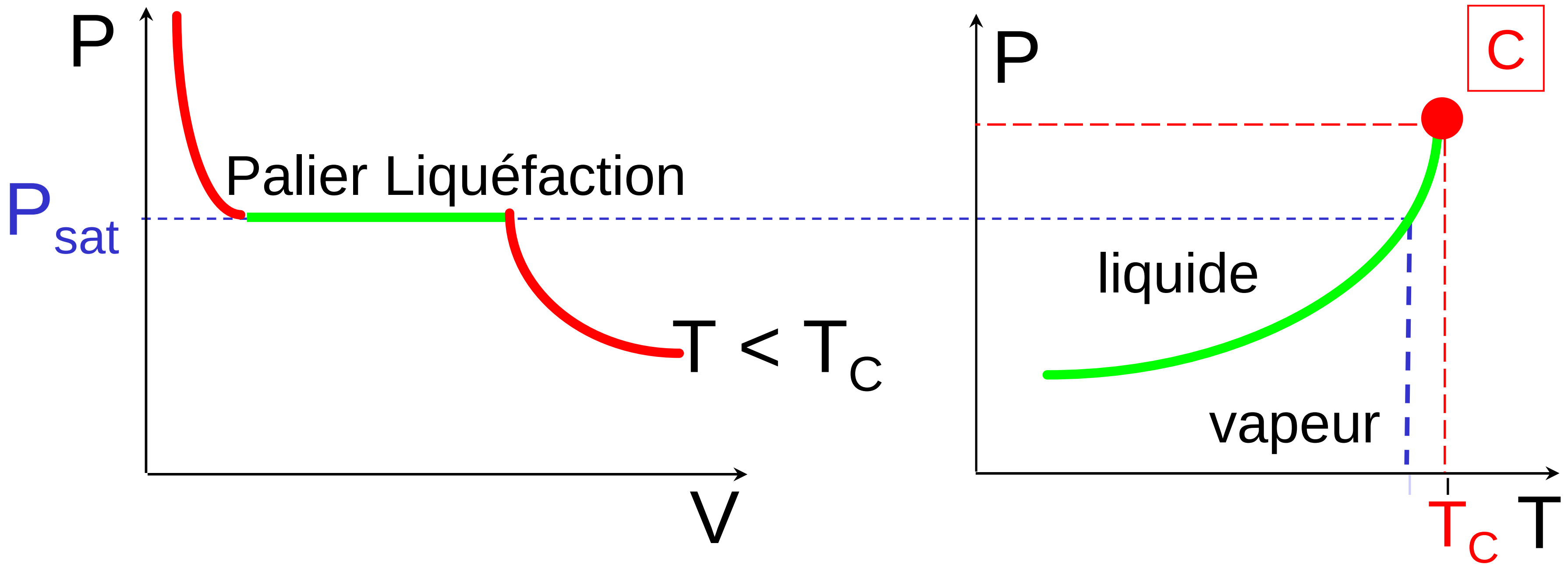
L_f fusion = 333 kJ.kg^{-1} T_f = 0°C

L_s sublimation



Apport d'énergie à pression constante :
$P = P_{atm} = 1{,}013.10^5$ Pa

Changements de phase liquide-vapeur



Les courbes en vert représentent des états d'*équilibre* entre phases liquide et vapeur

P_{palier} = Pression de vapeur saturante

Ébullition & évaporation

1. L'évaporation est quasi-instantanée si le vide est fait (ébullition)

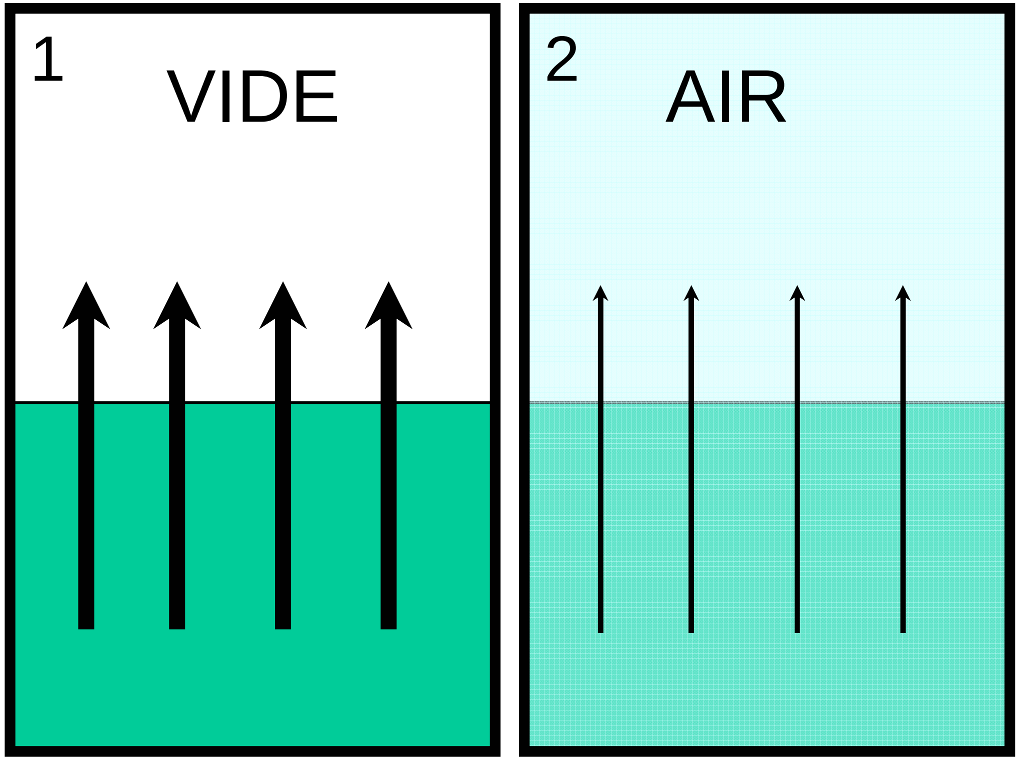
   ($P = P_{vapeur\ saturante}$)

2. Si P_{atm} (air)

   $P = P_{atm} + P_{vapeur\ saturante}$

   L'équilibre est peu modifié par la présence de l'air

ENCEINTE FERMEE



\# Instantanée lente

Un autocuiseur, de volume 10 L, est rempli à θ_1 = 20°C d'une masse d'eau m, et d'air sous P_{atm}. On le ferme, et on le porte à θ_2 = 120°C. Quelle est alors sa pression maximale ? La vapeur d'eau sèche se comporte comme un gaz parfait. La P_{vs} de l'eau est $(\theta/100)^4$ en atm si θ est en °C.

On donne : 1 atm = $1{,}013.10^5$ Pa et la masse molaire de l'eau M_A = 18 g/mol.

$$P_{max} = P_{air} + P_{vapeur}$$

assez de liquide pour équilibre liquide – vapeur : $P_{VS} = (120/100)^4 = 2{,}07$ atm

$$\frac{P_{air(120°C)}}{P_{air(20°C)}} = \frac{T(393\ \ K)}{T(293\ \ K)} = 1{,}34$$

$$P_{max} = 1{,}34 + 2{,}07 = 3{,}41 \text{ atm}$$

S'il n'y a pas assez de liquide → vapeur sèche $\quad P_{vapeur} = nRT/V$

Limite $P_v = P_{vs}$ → n = P_{VS}.V/ RT = 0,64 mol (m = 11,5 g)

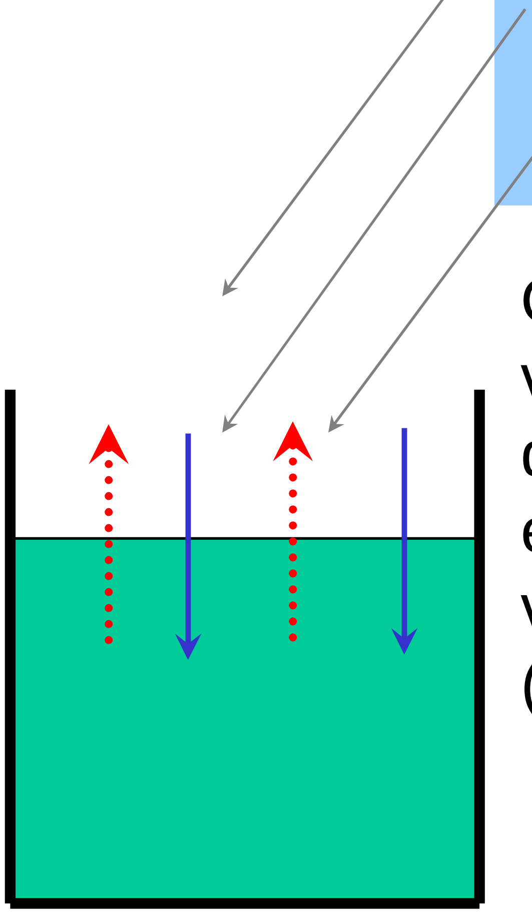
EVAPORATION

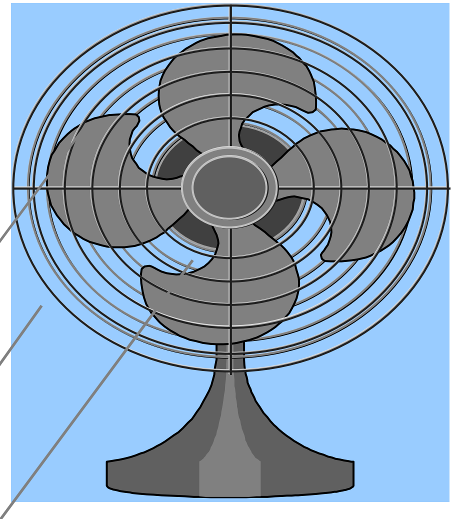
A l'air libre pas d'état d'équilibre :
la vapeur formée s'échappe, la P_{VS} n'est pas atteinte.

Bilan entre ↑ et ↓

↑ molécules qui s'évaporent

↓ molécules qui se condensent





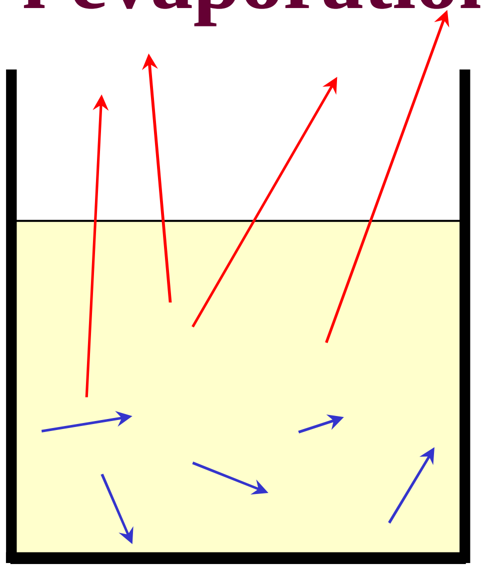
On augmente la vitesse d'évaporation en éliminant la vapeur formée (courant d'air)

EVAPORATION - théorie cinétique

- Molécules qui s'évaporent ont assez d'E_C pour échapper à l'attraction des autres molécules du liquide

- Molécules qui restent ont une vitesse plus faible d'où

Refroidissement du liquide lors de l'évaporation



Ébullition

- La vitesse d'évaporation augmente avec T
- Quand T atteint une certaine valeur, le liquide bout (T_e = cte à P donnée)
- La température d'ébullition est celle pour laquelle la P_{VS} est strictement supérieure à la pression P que supporte le liquide (tous gaz confondus)

$\Rightarrow$ courbe d'équilibre liquide - vapeur

relation entre P et T_e

ex : pour l'eau

T_e = 100°C à P_{atm}

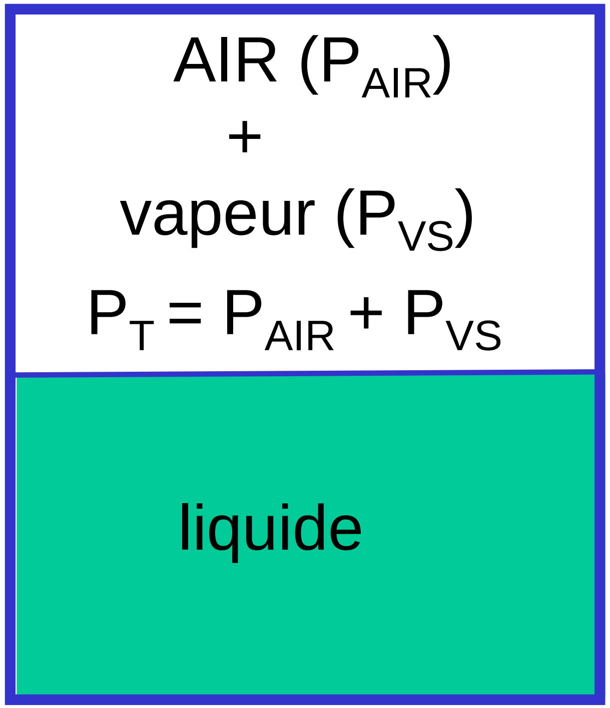
Au delà de la T° d'ébullition en vase clos : autoclave

On peut chauffer de l'eau en autoclave
à plus de 100°C sans la faire bouillir

en réglant (soupape)
à une pression > P_{atm}

$\boxed{T_e > 100°C}$

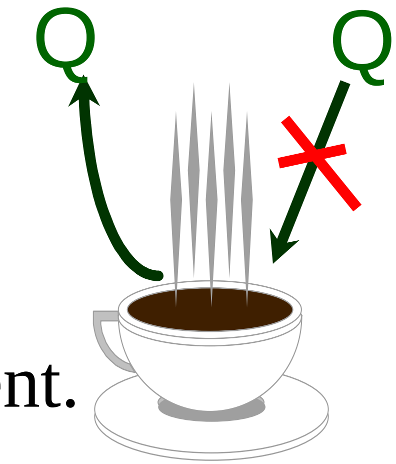
Ébullition impossible
($P_T > P_{VS}$)



7. Le 2ème principe de la TD

Entropie - Désordre et spontanéité

Insuffisance du 1er Principe



L'évolution naturelle des systèmes physiques macroscopiques se fait selon un sens privilégié.

L'évolution inverse ne se produit pas spontanément.

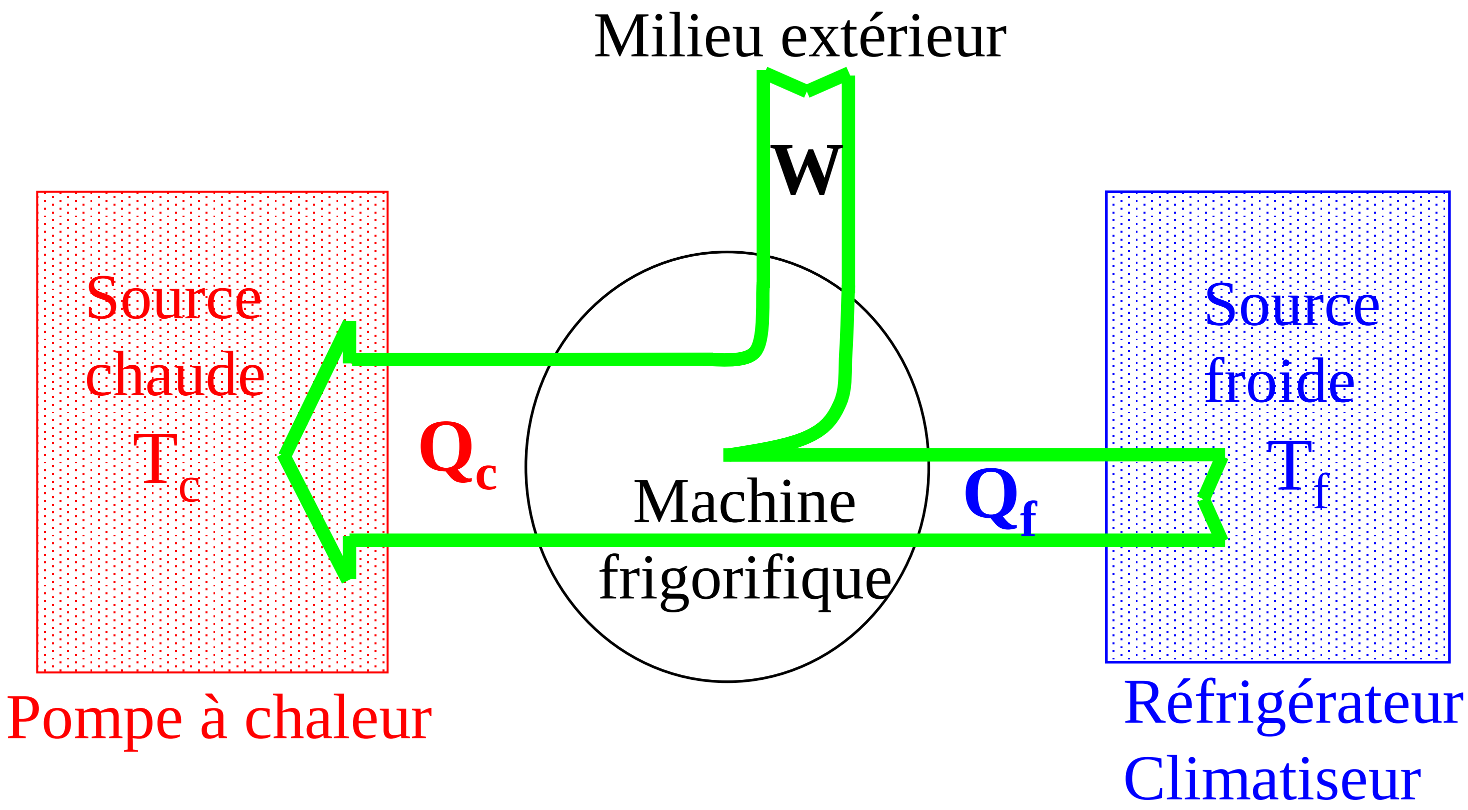
Transformation réciproque de chaleur en travail ?

$$W \rightarrow Q, \text{ mais } Q \rightarrow W \text{ ?}$$

- 2ème principe : **Irréversibilité** des processus naturels macroscopiques
  - Énoncé de Clausius
  - Énoncé de Kelvin :
    "Il n'existe pas de moteur qui puisse produire du travail à partir d'une seule source de chaleur."

Énoncé de CLAUSIUS

- Si Q passe spontanément de A vers B alors le passage de B vers A est impossible spontanément. Il faut faire appel à un réservoir de chaleur.
- La chaleur ne passe pas spontanément d'un objet froid à un objet chaud.

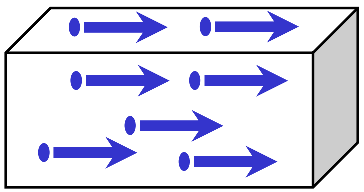


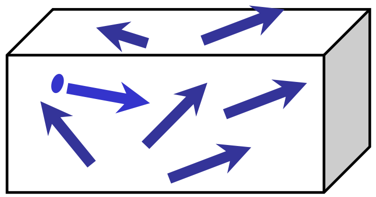
Cycle ditherme frigorifique

Forme microscopique – 2ème principe

Les systèmes (grand nombre de particules) évoluent à partir

de configurations ordonnées (improbable) vers des configurations plus désordonnées (plus probable)





Approche statistique

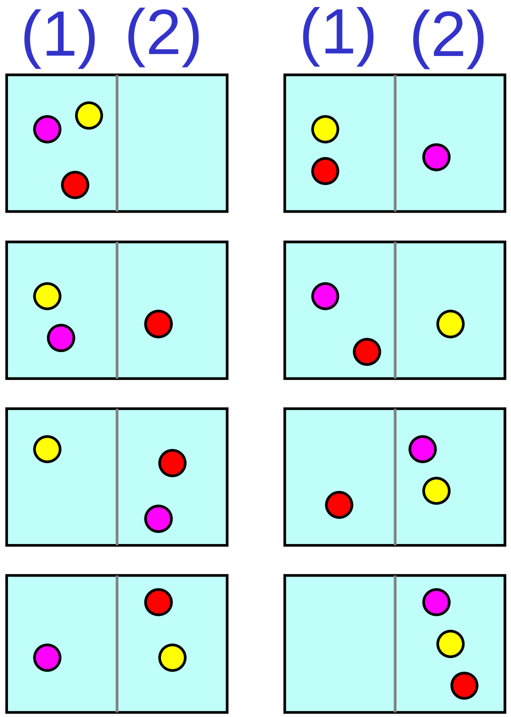
- Un même état **macroscopique** peut résulter d'états **microscopiques** (de même énergie pour un système isolé) très divers.
- Le nombre des états **accessibles** est astronomique ⇒ information statistique suffisante
- Hypothèse : <u>tous</u> les états microscopiques accessibles à un système isolé ont des probabilités égales

Approche statistique (suite)

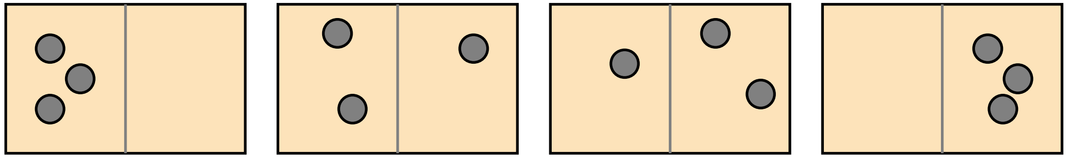
Exemples :

- N molécules discernables :
  2^N configurations microscopiques possibles

- N molécules indiscernables :
  (N + 1) états macroscopiques



N = 3



Probabilité d'observer un état macroscopique constitué de n molécules dans (1) :

$$P(n) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{n!(N-n)!} = \left(\frac{1}{2}\right)^N C_N^n = \left(\frac{1}{2}\right)^N \Omega(n)$$

Ω : nombre d'états microscopiques (complexions) correspondant à un état macroscopique donné

Évolution : vers l'état macroscopique le plus probable qui correspond au nombre d'états microscopiques maximum

$\Omega(n)$ maximum "aigu"

pour n = N / 2

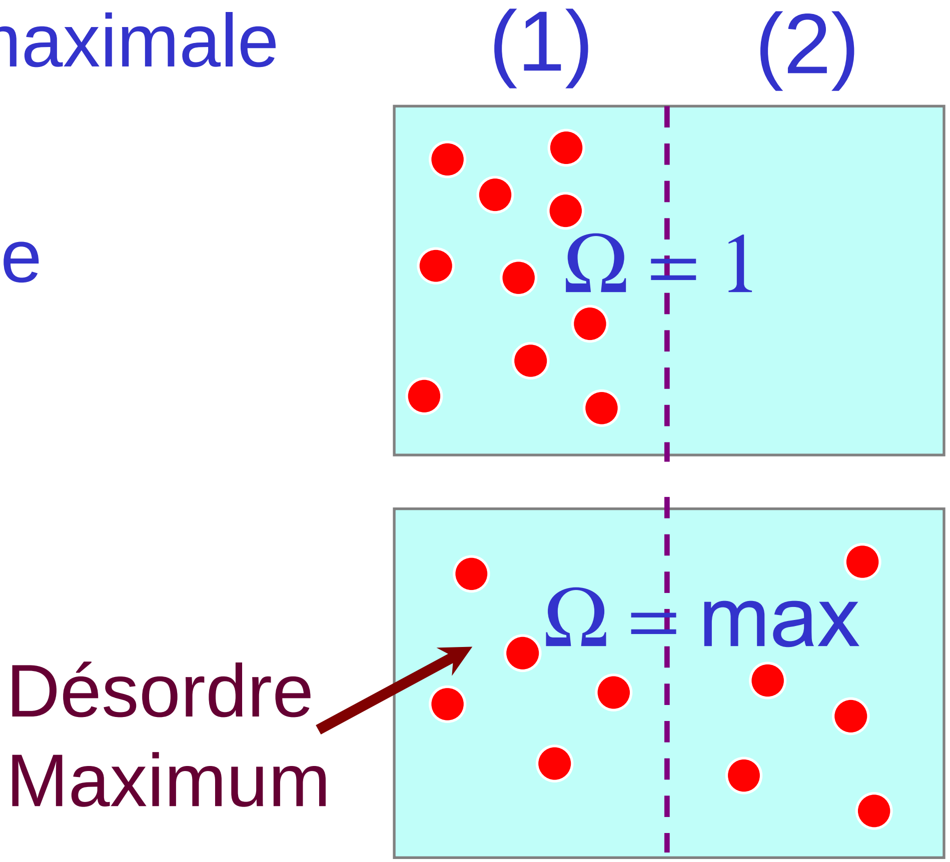
L'état macroscopique correspondant à Ω maximum est tellement plus probable que statistiquement il ne s'en écarte pas.

Cet état est donc l'état d'équilibre

Détente Joule-Kelvin

Évolution spontanée & irréversible vers Ω max

A l'équilibre probabilité maximale
et beaucoup plus élevée
que les autres d'avoir une
répartition égale dans
les 2 compartiments



L'entropie S définition probabiliste

- Soit S, l'entropie du système, définie par

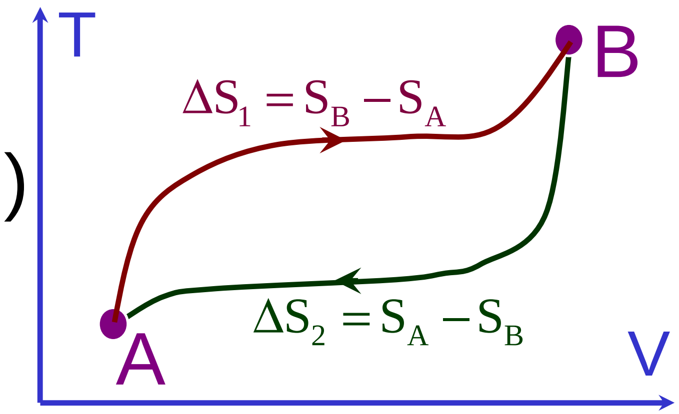
$$\boxed{S = k_B \cdot \ell n\, \Omega}$$

k_B constante de Boltzmann

- Évolution (système isolé) :
  - le système évolue spontanément vers les états de plus grand $\Omega \Rightarrow \Delta\Omega > 0$
  - donc l'entropie augmente $\Delta S > 0$

Entropie maximale quand l'équilibre est établi.

L'entropie S



- Transf. réversible (ex sublimation)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

S = **fonction d'état** (ne dépend que de I et F)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q}{T}$$

- Transf. réversible - système isolé: $\Delta S = 0$
- Processus irréversibles (réels)

$$\Delta S > \int_I^F \frac{\delta Q}{T}$$

- 3ème principe TD (principe de Nernst)

$$T = 0 \text{ K} \Rightarrow S = 0 \qquad (\Omega = 1)$$

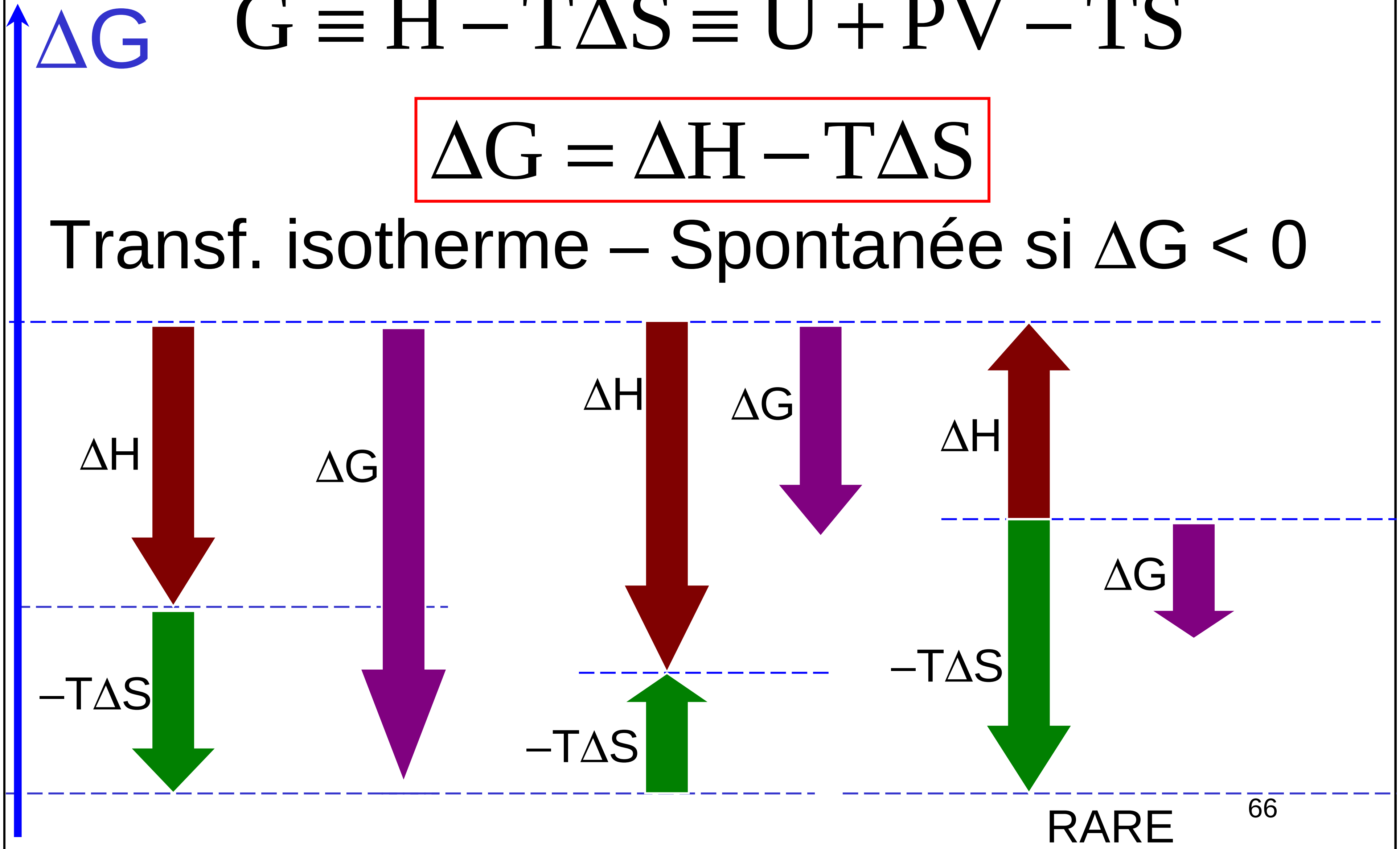
8. Enthalpie Libre et Loi d'Action de Masse

ENTHALPIE LIBRE

$$G \equiv H - T\Delta S \equiv U + PV - TS$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

Transf. isotherme – Spontanée si ΔG < 0



Enthalpie libre d'un système vivant

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT$$

Avec $\quad dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP$

$\Rightarrow \quad dG = VdP - SdT$ car $\delta Q = TdS$

Système vivant à T ambiante et P constante (P_{atm}) :

$\boxed{dG = 0}$ pour 1 système isolé à l'équilibre

Enthalpie libre minimum

Système vivant α en interaction avec le milieu extérieur

$\Rightarrow$ Transformations pour que G minimum ($\Delta G_\alpha < 0$ pour transformations spontanées).

$$\Delta G_\alpha = \Delta H_\alpha - T_\alpha \Delta S_\alpha$$

Échanges à T constante ($T_\alpha = T_{m\,ext}$) et à $P = P_{atm}$:

$\Rightarrow \Delta H_\alpha = \Delta Q_\alpha \qquad \Delta Q_\alpha = - \Delta Q_{m\,ext}$ et $\Delta S_{m\,ext} = \Delta Q_{m\,ext} / T_{m\,ext}$

$$\Delta G_\alpha = \Delta Q_\alpha - T_\alpha \Delta S_\alpha = -T_\alpha \Delta Q_{m\ ext} - T_\alpha \Delta S_\alpha = -T_\alpha \Delta S_{Total}$$

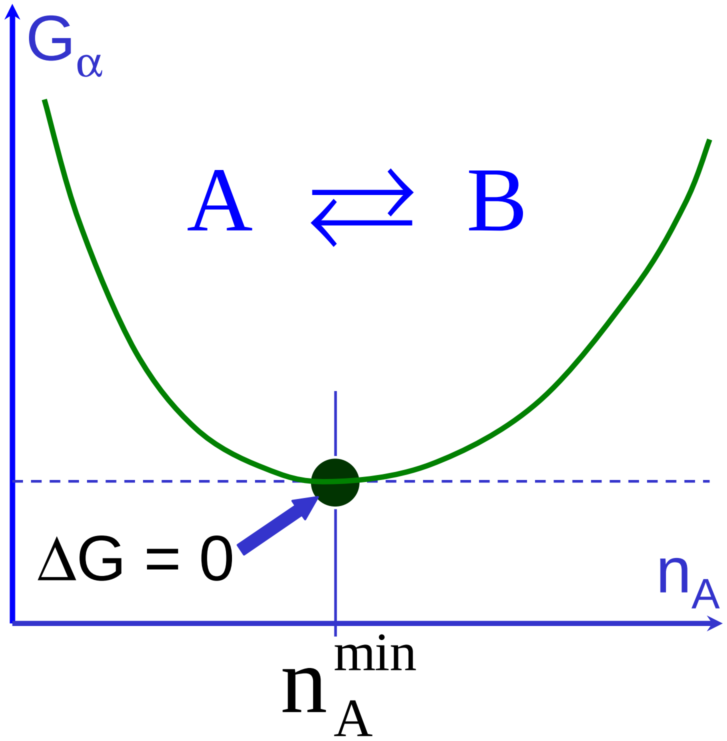
Avec $\Delta S_{Total} \geq 0$ (2ème principe) $\Leftrightarrow \quad \boxed{\Delta G_\alpha \leq 0}$

Réactions chimiques

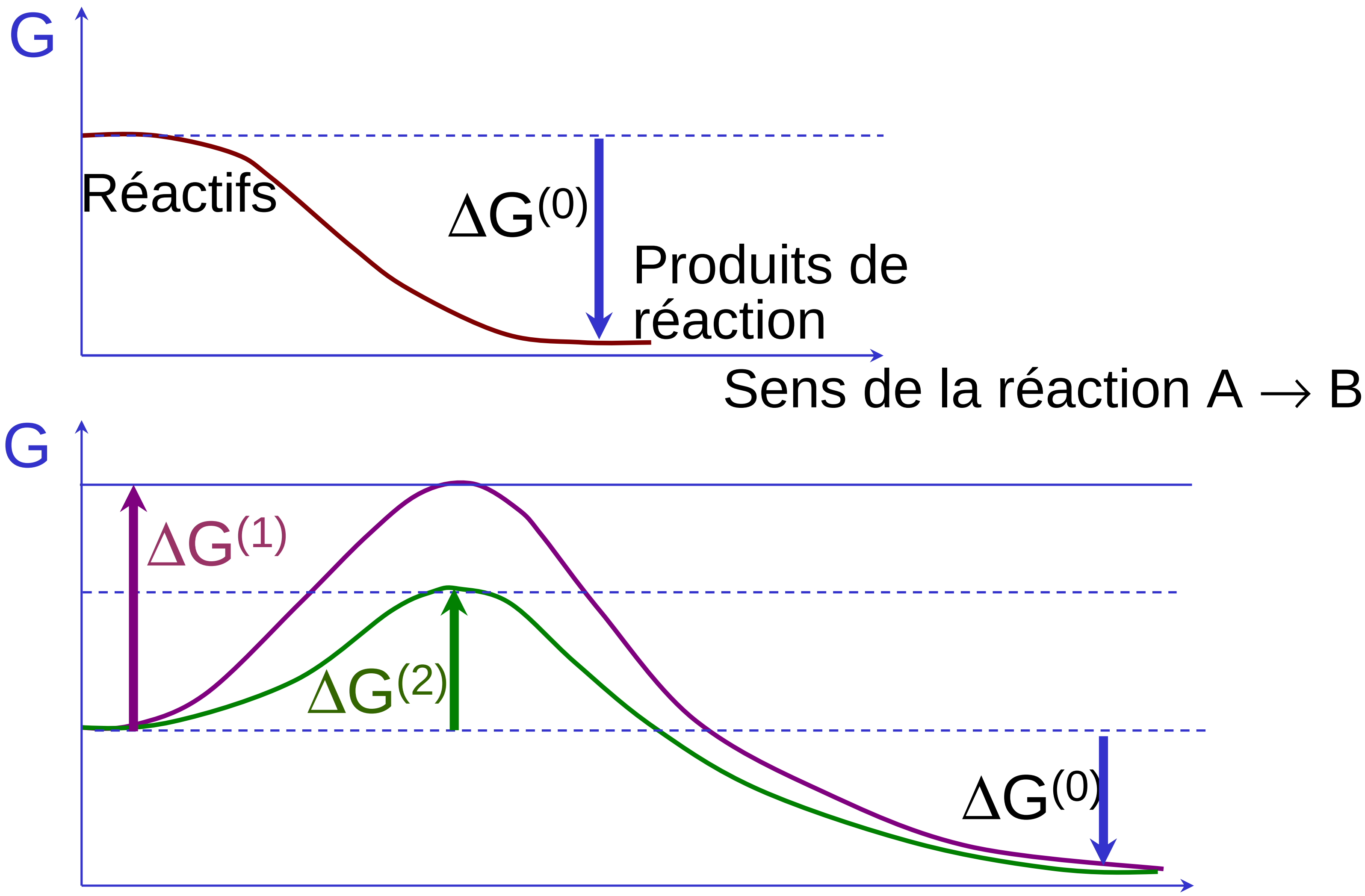
$$A \rightleftarrows B$$

L'enthalpie libre G_α du mélange A, B passe par un minimum représentant la position d'équilibre du mélange et donnant la valeur du nombre de moles n_A de A (et donc de B) à l'équilibre.

G = potentiel thermodynamique (analogie avec E_p)



Barrière de Potentiel



Action du catalyseur (enzyme)

ENTHALPIE LIBRE d'un GP ou d'un mélange de GP

$$dG = VdP - SdT$$

- Détente isotherme d'un GP à la température T uniforme :

$$dG = VdP = \frac{nRTdP}{P}$$

- Par intégration :

$$G(P,T) = G(P_0,T) + nRT.\ell n\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

- Avec P_0 = 1 bar

$$G(P,T) = G^{(0)}(T) + nRT.\ell n\, P \quad (\textbf{P en bar})$$

$G^{(0)}(T)$ **Enthalpie libre standard**

- Pour un mélange de GP (solutions diluées), avec g_i enthalpie libre molaire et n_i nombre de moles de chaque espèce du mélange

$$G(P,T) = \sum_{i=1}^{k} n_i g_i$$

Réactions chimiques - Loi d'action de masse (1)

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

- Potentiel chimique μ_i = enthalpie libre molaire g_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T} \qquad\qquad G = \sum_{i=A,B,C,D} n_i \mu_i$$

- Pour un mélange gazeux avec pressions partielles p_i :

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \cdot \ell n(P_i / P_0)$$

- Condition d'équilibre (dG = 0) $\Rightarrow$:

$$a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$

Réactions chimiques - Loi d'action de masse (2)

$$RT.\ell n\left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}.P_0^{a+b-c-d}\right]+\Delta G^{(0)}=0$$

- Loi d'action de masse pour les gaz (pressions) :

$$\left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}\right]=(P_0)^\delta e^{\frac{-\Delta G^{(0)}}{RT}}=K_p(T)$$

- Pour des réactions en solution diluée (concentrations) :

$$K_c(T)=\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$