

UE3 S1 PACES 2010

1. 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 BOLTZMANN
4. L'ENERGIE INTERNE
5. L'ENTHALPIE et LE 1er PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE
6. PROPRIETES THERMIQUES DE LA MATIERE
7. Le 2^e PRINCIPE DE LA TD – DESORDRE ET SPONTANEITE
8. ENERGIE LIBRE – LOI ACTION MASSE



ETAT
GAZEUX

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 **microscopiques**

- **Principes fondamentaux**

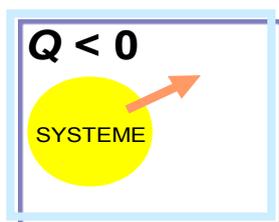
1^{er} conservation de l'énergie

2^{ème} sens d'une transformation

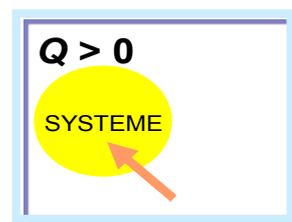
Le but de la TD est d'étudier les systèmes et leur évolution en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Lors d'un tel échange il va subir une transformation qui va entraîner une variation des variables qui décrivent son état à notre échelle macroscopique, on les appelle les **variables d'état**.

1.2. Définition Système Thermodynamique

| Système | Echange Matière | Echange Energie |
|---------------|-----------------|-----------------|
| isolé | non | non |
| fermé | non | oui |
| ouvert | oui | oui |



Milieu Extérieur



Milieu Extérieur

Tout les échanges sont vu depuis le système ; gain de chaleur signe +, perte de chaleur -

Si $Q = 0$ le système est dit adiabatique, il ne permet pas d'échange de chaleur

■ Variables d'états macroscopiques

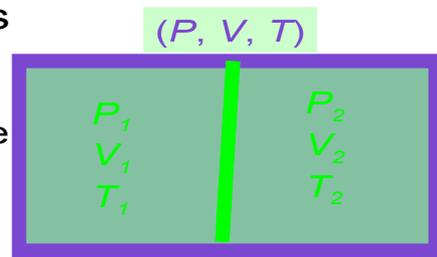
variables **extensives** (V, m, \dots):

- proportionnelles à la quantité de matière (propriété *globale*)

variables **intensives** (P, T, \dots):

- ne dépendent pas de la quantité de matière (propriété *locale*)

□ On s'intéresse aux systèmes thermodynamiques « chimiques »



$$P_1 = P_2 = P$$

$$T_1 = T_2 = T$$

$$V_1 = V_2 = V / 2$$

1.3. État d'équilibre

- Etat 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.

1.4. Equation d'état

- Les différentes variables macroscopiques qui caractérisent un système ne sont pas toutes indépendantes
(variables d'état, variables qui caractérisent l'état du système)

- Relation entre V, P et T

- 2 de ces quantités : variables *indépendantes*
- la 3^e : fonction de ces 2 variables

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

- Equation d'état = Relation qui relie les variables d'état du système à l'équilibre.

- TD étudie les propriétés de la matière à *l'équilibre*
- Système *hors d'équilibre* les paramètres macroscopiques sont mal définis exemples : P, T
- **Transformation** : quand l'état d'un système change - il est temporairement hors équilibre.

1.5. Transformations

- **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 très lente

- Les transformations qui ont lieu **spontanément** dans la nature sont **Irréversibles**

2. Température et chaleur

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

2.2 Echelles de température = T° thermomètre

- 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 (centigrade)**
- températures de fusion ($T_f = 0^\circ \text{C}$) et d'ébullition ($T_e = 100^\circ \text{C}$) de l'eau à la P_{atm} en 100 parties égales

$$T(^{\circ}\text{C}) = 100 \cdot \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}$$

Empirique, suppose une Relation Linéaire

Exemple de qcm : par le toucher il est possible de savoir si un corps a une température plus élevée que celle d'un autre.
Réponse ; faux

Une information est souvent utile lors de qcms, $T = f(x)$, il est important de comprendre la méthode du qcm suivant :

Les graduations d'un thermomètre sont effacées. Seules les valeurs 12°C ($h = 66\text{mm}$) et 62°C sont visibles ($h' = 216\text{mm}$).
A 0°C correspond la hauteur de mercure $h = 30\text{ mm}$??

$T = ax + b$ avec $a = \frac{\Delta T}{\Delta x}$ Première étape trouver a et b

$$a = 62 - 12 / (216 - 66) = 1/3 \quad b = T - ax = 62 - 1/3 \cdot 216 = -10$$

Deuxième étape résoudre pour $T = 0^\circ \text{C}$

$$0 = 1/3x - 10 \Rightarrow x = 30\text{ mm}$$

2.3 Equilibre Thermique

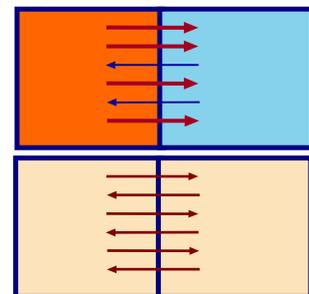
2 corps de températures différentes au contact l'un de l'autre :

- le plus chaud se refroidit
- le plus froid se réchauffe

jusqu'à l'égalité des températures

Quand l'évolution a cessé :

Equilibre thermique



2.4 Principe n° Zéro de la TD

- **Deux corps qui sont en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux**
- **Deux corps de même température sont alors en équilibre thermique entre eux**

2.5 Chaleur - Equilibre thermique

- Les molécules agitées des corps chauds et les molécules moins agitées des corps froids s'entrechoquent et communiquent ainsi une partie de leur *énergie*
- **Chaleur** : **énergie** transférée par chocs moléculaires désordonnés
- **Equilibre thermique** : le transfert de chaleur cesse

*Il faut bien faire la différence entre la température et la chaleur, on peut apporter de la chaleur a un système sans augmenter sa température. La chaleur est une énergie, l'**énergie thermique, elle est désordonnée***

2.6 Rapidité du transfert de chaleur

Paroi adiabatique : ne transmet

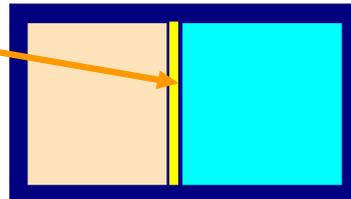
~ pas la chaleur (isolante)

(ex : laine de verre)

Equilibre thermique très lent

Transformation adiabatique : le système n'échange ~ pas de chaleur avec l'extérieur

Paroi diathermique : transfert de chaleur rapide



3. Gaz parfait Gaz réel

3.1 Le modèle du gaz parfait

Etat idéal vers lequel tendent les gaz quand leur densité est très faible

distance intermoléculaire moyenne \gg portée des forces intermoléculaires : \sim pas d'interactions mutuelles

molécules ponctuelles, sans interactions



libre déplacement à l'intérieur du récipient

Ces hypothèses et les lois de Newton \Rightarrow

$$P V = a T_c + b \quad (T_c \text{ en } ^\circ\text{C})$$

On définit comme parfait un gaz où les forces intermoléculaires sont négligeables et dont les molécules peuvent être considérées comme des points matériels. L'énergie interne d'un gaz est donc uniquement une énergie cinétique de translation.

3.2 La température absolue d'un gaz parfait

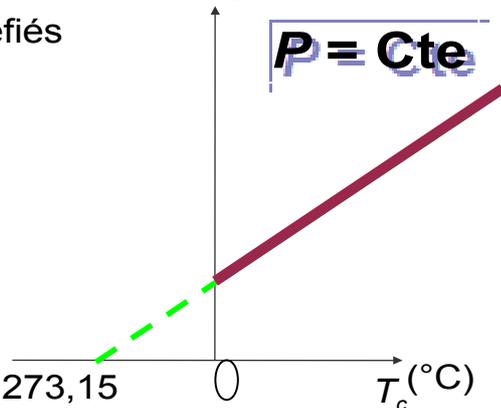
- Comportement des gaz réels raréfiés

V et P en fonction de T_c

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

$$T = T_c + 273,15 \quad \Delta T = \Delta T_c$$

Les pointillés sont non explorables c'est une extrapolation, le zéro absolu température correspond à l'état d'un gaz où P est nulle



3.3 Echelle température absolue - Kelvin

$$K = ^\circ\text{C} + 273,15$$

$$PV = nRT$$

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

3.4 $PV = nRT$ résume plusieurs lois

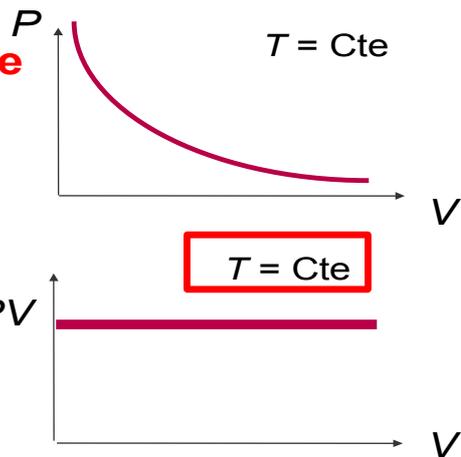
A température constante

Transformation isotherme

→ P.V à l'état initial est égal à P.V à l'état final

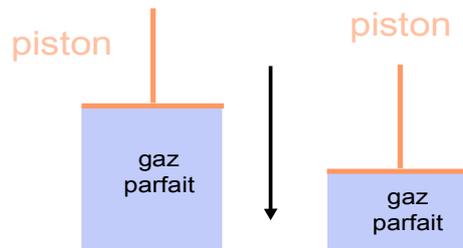
P inversement prop. à V
PV constant :

loi Boyle - Mariotte



Loi Boyle-Mariotte

Soit un volume d'un gaz parfait compressé par un piston (donc même quantité de matière dans enceinte°)



$$P_1, V_1, T_1$$

$$P_2, V_2 = V_1 / 2, T_2$$

Lorsque $T_2 = T_1 \rightarrow PV = Cte$

$$\rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 = \frac{P_2 V_1}{2} \Rightarrow P_2 = 2P_1$$

Lois Gay-Lussac et Loi de Charles

■ A pression constante
transformation isobare

$$V = V_0 (1 + \alpha T)$$

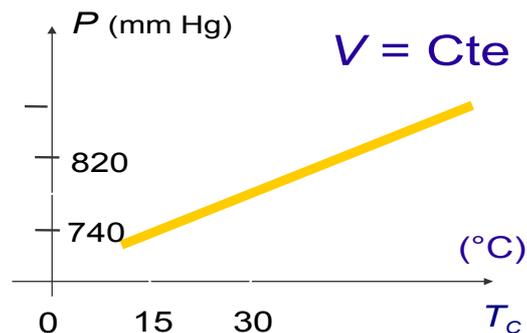
Loi de Gay-Lussac

■ A volume constant
transformation isochore

$$P/T = Cte$$

Loi de Charles

Si T_c (degré Celsius):



| Transformation | Loi | Formule |
|----------------|----------------|--|
| Isotherme | Boyle-Mariotte | $P_1 V_1 = P_2 V_2$ |
| Isobare | Gay-Lussac | $V = V_0 (1 + \alpha T)$ |
| Isochore | Charles | $P/T = \text{Cte} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ |

Ces trois lois sont importantes elles vous seront très utiles pour répondre aux qcms

Retenez qu'une mole de gaz à 1atm occupe 22,4 l et environ 24 L à 20°C cela est utile pour certains qcms

3.5 A l'échelle microscopique

$$k = \frac{R}{N_a} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$$

$PV = kNT$ à l'équilibre $k = \text{Cste de Boltzmann}$

Degré d'agitation des molécules

Définir la température comme un paramètre qui caractérise ce degré d'agitation

3.6 Equivalence micro/macro de la T° absolue

$$PV = NkT \quad N : \text{nombre de molécules} \quad k : \text{const. Boltzmann}$$

$$PV = nRT \quad n : \text{nombre de moles} \quad R : \text{const. Gaz parfaits}$$

$$k = \frac{n}{N} R = \frac{R}{N_A} \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ nombre d'Avogadro}$$

L'équation des GP sous sa forme microscopique relie P, V, T et le nombre de molécules quand le Gaz est à l'équilibre. De nombreux gaz réels obéissent à cette équation d'état avec une approximation remarquablement bonne, particulièrement quand la température est élevée ou que le gaz est dilué (en fait il faut que N/V soit petit).

3.7 Température & Energie 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} = vitesse moléculaire moyenne

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

Si toutes les particules ont la même masse on peut définir la vitesse quadratique moyenne. La température T du système est une grandeur liée à l'énergie cinétique moyenne du mouvement désordonné des particules dans ce référentiel.

3.8 Théorie Cinétique des Gaz parfaits La pression – Energie Interne

Modèle pression P
exercée par les molécules
sur les parois

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v_{qmoy}^2$$

L' E_{cin} totale de translation

$$U_t = \frac{N}{2} m v_{qmoy}^2$$

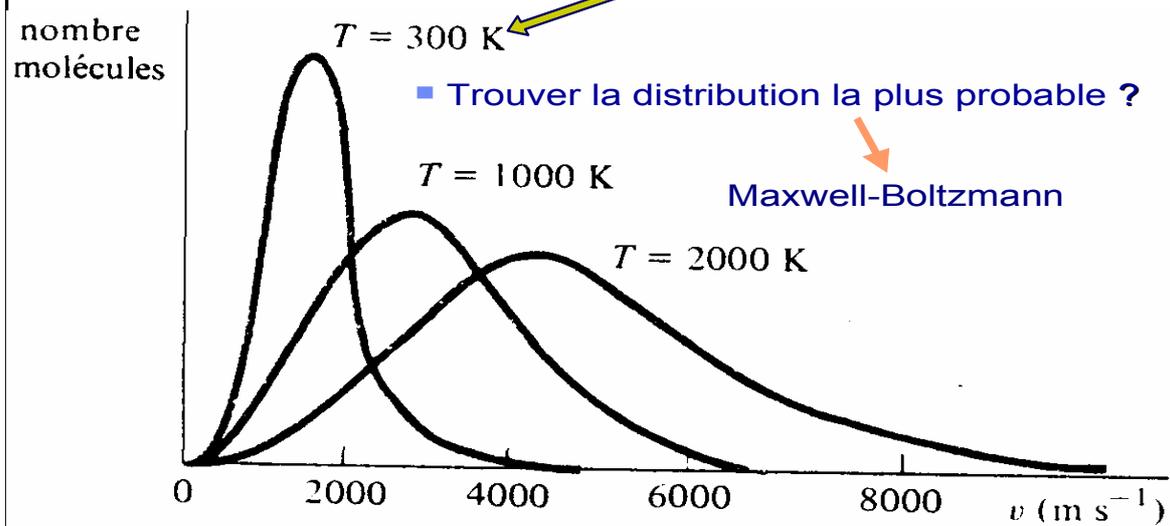
$$PV = \frac{2}{3} U_t \rightarrow U_t = \frac{3}{2} NkT$$

Une molécule qui rencontre une paroi exerce une force sur cette paroi. Les forces exercées individuellement par chaque molécule fluctuent en chaque point, mais en raison du grand nombre de chocs, l'effet global du gaz peut-être représenté par une force moyenne qui agit sur toute la surface de la paroi. Si A désigne cette surface, la pression P du gaz est définie comme la force moyenne par unité de surface.

Les chocs peuvent avoir lieu dans toutes les directions de l'espace (x,y,z) la pression est donc divisée par 3 (d'où le terme en 1/3). **L'énergie cinétique moyenne d'une molécule d'un gaz parfait est bien liée à la température absolue du gaz par la relation (3) La T° d'un GP est directement proportionnelle à l' E_c moyenne de ses molécules. Puisque par définition un gaz parfait n'a pas d'énergie potentielle, l'énergie interne totale U ne dépend que de la température.** Ceci n'est PLUS vrai pour les gazs réels.

3.10 Distribution des vitesses Moléculaires de H₂

Pour une molécule d'hydrogène à 27 °C : $v_q = 1930 \text{ m.s}^{-1}$



La loi de Maxwell-Boltzmann est la détermination des énergies et des vitesses des molécules dans un gaz en équilibre thermique.

Soit un système composé de N particules, chaque particule peut se trouver dans un de ses états possibles d'énergie E_1, E_2 . Ces états correspondent à des mouvements moléculaires de translation (dans un *gaz réel trois types de mouvements rotation, vibration, translation*) donc à différentes vitesses. On a vu que la température intervient dans l'expression de l'énergie, ainsi **une température élevée entraîne une augmentation de l'énergie donc de la plage des vitesses possibles**

L'éne

3.11 Loi de Boltzmann

$$n_a = A e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

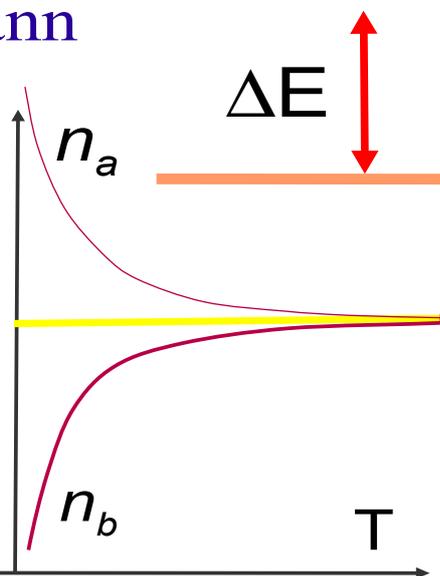
n_a > état fondamental

n_b > état excité

$$\frac{n_b}{n_a} = \frac{A e^{-\frac{E_b}{kT}}}{A e^{-\frac{E_a}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

ΔE Différence d'énergie entre l'état initial et final plus elle est élevée moins il y a de particules qui occupent l'état excité

Exemple simple système à 2 états



La Loi de Boltzmann décrit la distribution de molécules dans les différents états **énergétique**. La distribution dépend de deux forces : l'agitation thermique (si T augmente elle augmente) et l'énergie moléculaire. **Il y a compétition entre E (le niveau énergétique) et kT** . Cela s'interprète facilement quand on se rappelle que T est le désordre et reflète l'agitation moléculaire. L'agitation permet à plus de particules que prévu d'atteindre un niveau d'énergie E . kT fournit l'énergie pour le changement d'état plus on augmente T plus on augmente énergie donc la proportion de molécules dans l'état excité.

3.12 Mélange de gaz parfaits

- 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_{N_2} moles de N

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

$$P_{O_2} \cdot V = n_{O_2} \cdot RT$$

$$P_{N_2} \cdot V = n_{N_2} \cdot RT$$

3.13 Loi de Dalton

$$P_{O_2} \cdot V = n_{O_2} \cdot RT$$

$$+ P_{N_2} \cdot V = n_{N_2} \cdot RT$$

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

Nombre de moles $(P_{O_2} + P_{N_2}) \cdot V = nRT = PV$

$$n = n_{O_2} + n_{N_2}$$

$$\text{Pression Totale} = P_{O_2} + P_{N_2}$$

La pression du mélange est égale à la somme des P partielles des différents gaz

3.14 Solubilité 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

$$C_d = \Phi_T \cdot P$$

Coef. Solubilité dépend de :

- la nature du Gaz ET du Liquide
- la Température

Exemple Plongeurs qui Respirent un Gaz enrichi en N_2

20 m : $P \approx 3 \text{ atm} \rightarrow P_{O_2}$ et $P_{N_2} \sim 3 \times P_{\text{normale}}$

Coefficient de Solubilité du N_2 est élevé

\rightarrow Remontée rapide = Maladie des Caissons (Bulles os, tissus)

Application Médicale: Ventilation O_2 pure, Oxygène Hyperbare

Exemple d'applications : P_{O_2} au niveau de la mer et à une altitude de 7000 m où $P = 0,45$ atm ?

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

- Mer : $P = 1$ atm $\rightarrow P_{O_2} = 0,21$ atm

- 7000 m : $P = 0,45$ atm $\rightarrow P_{O_2} = 0,21 \times 0,45$

Plongée Sous-Marine

- L'homme commence à souffrir de la toxicité de l' O_2 à partir du moment où la P_{O_2} atteint environ 0,8 atm
- Sachant que la pression hydrostatique augmente d'1 atm tous les 10,3 m, déterminer la profondeur h à laquelle la respiration d'air de composition normale entraînerait des effets toxiques dus à l' O_2 :

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

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

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

Exemple de qcm

Dans un ballon de 1.5 litres, on introduit 0,4 g d'hydrogène (H_2) et 2.8 g d'azote (N_2), à la température de 27 °C. On néglige les interactions moléculaires. On donne :

Masse molaire de l'atome d'hydrogène : 1 g.mol⁻¹, de l'atome d'azote : 14 g.mol⁻¹

Constante des gaz parfait = 8,3 J.K⁻¹.mol⁻¹.

- A. La pression partielle de l'hydrogène est égale à 6.64 10⁵ Pa
- B. La pression partielle de l'hydrogène est égale à 3,32.10⁵ Pa
- C. La pression partielle de l'azote est égale à 1.66.10⁴ Pa
- D. La pression totale du mélange est égale à 8.3 atm
- E. Si le ballon était au départ à la pression atmosphérique (avec un autre gaz), la pression totale après introduction sera de 6 atm

3.15 LES GAZ REELS

- Forces intermoléculaires
(répulsion à courte distance, attraction à longue distance)
- Equation de Van der Waals

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

Pression supplémentaire
due aux interactions
entre les molécules

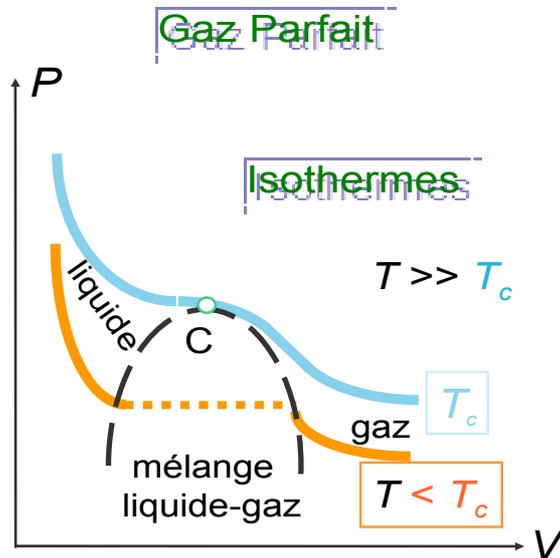
volume des molécules
(covolume)

Un gaz parfait suppose que l'on puisse négliger les forces intermoléculaires c'est à dire si on travaille à haute température (énergie moléculaire élevée) ou à faible densité (grandes distances intermoléculaires) ou les 2 à la fois. Relation qui décrit l'équation d'état d'un gaz réel.

3.16 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



Le graphique présente 3 isothermes d'un gaz réel pour 3 valeurs de la température. Dans le cas $T > T_c$ le système est dans la phase gazeuse mais dans le cas $T < T_c$ on obtient un mélange liquide-gaz. Le point critique C représente la température à partir de laquelle apparaît la phase liquide-gaz. Dans le cas $T \gg T_c$ on se rapproche de la courbe du gaz parfait. Pour un gaz parfait on a une courbe continue sans changement de phase, pour un gaz réel apparition de phases.

4. L'ENERGIE INTERNE
5. L'ENTHALPIE - 1^{er} PRINCIPE TD
6. Prop. THERMIQUES DE LA MATIERE
7. 2^e 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 (pas d'interactions entre molécules donc PAS d'énergie potentielle interne. Toute l'énergie interne est donc sous forme d'énergie cinétique moyenne des particules.)

- $E_p = 0$

- $U_t = E_c$

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

35

ENERGIE INTERNE (U)

- Σ à l'équilibre : U **constante**
- f° de l'état macroscopique du système
[(V,T); (V,P); (P,T)]

- U est une fonction d'état

fonction des 2 variables indépendantes
choisies : $U = U(V,T)$; $U = U(V,P)$; $U = U(P,T)$

$$\Delta U = U_f - U_i$$

36

Le système échange de l'énergie avec l'extérieur, c'est le travail

$$\Delta U = W_{ext}$$

Travail : forces *ordonnées*

Chaleur : interaction *désordonnée* des molécules

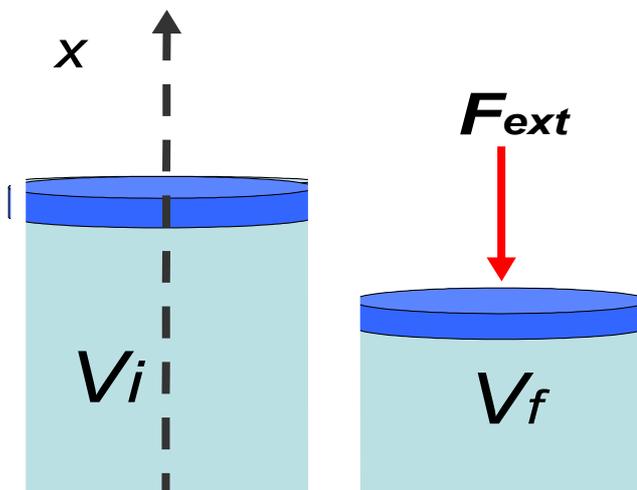
Convention de signe dite du banquier :
Positif quand "reçu" par le système

37

La variation de l'énergie interne d'un système ΔU d'un système est égale au travail des forces extérieures. Les forces intérieures ne peuvent pas changer l'énergie interne du système. S'il n'y a pas de forces extérieures : $\Delta U = 0$ donc l'énergie interne est constante.

Le travail n'est pas une fonction d'état contrairement à l'énergie interne.

Travail forces de Pression



$$dW = F_{ext} \cdot dx$$

Le calcul du travail dépend de la manière dont le système passe du volume initial au volume final.

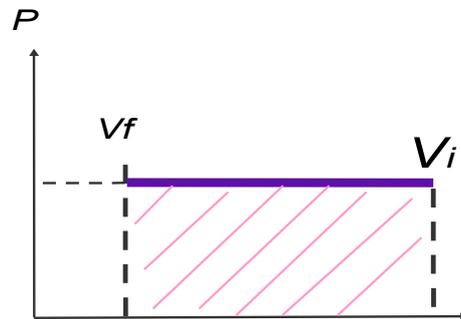
$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

A. Travail à pression Cte

$$\delta W = -P \cdot dV$$

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

On peut sortir P de l'intégral car c'est une cste



$$P = P_0 \rightarrow \mathbf{W = - P_0(V_f - V_i)}$$

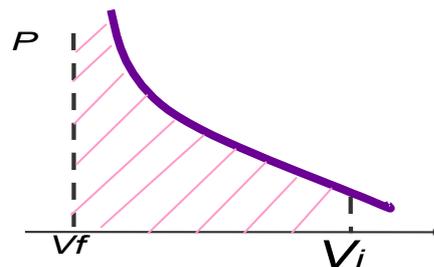
B. Travail à Température Cte

$$\delta W = -P dV$$

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

$$W = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\mathbf{= -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}$$



On remplace P par nRT/V puis on sort nRT de l'intégrale car c'est une constante
La primitive de 1/V est ln(Vf/Vi)

| Transformation | Formule |
|----------------|--|
| Isobare | $\mathbf{W = - P_0(V_f - V_i)}$ |
| Isotherme | $W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ |
| Isochore | W=0 car pas de variation de volume dV=0 |

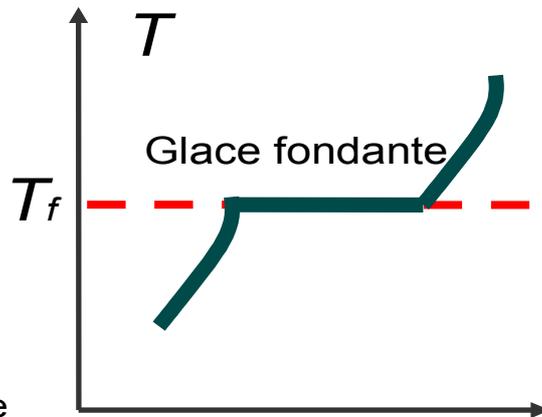
CHALEUR (Q) – Joule

Q n'est pas une fonction d'état !!!

$$W = J \cdot Q \text{ (calorie)}$$

$$J = 4,18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$$

Historiquement : Calorie =
Quantité de chaleur nécessaire
élever 1 g d'eau de 1°C



La chaleur exerce un travail désordonné ce n'est pas une fonction d'état. Il Chaleur et pression ne sont pas des fonctions d'états

L'énergie interne est une fonction d'état

La calorie est encore utilisée comme unité de chaleur mais pour exprimer le travail fourni par une quantité de chaleur on utilise le Joule, SI

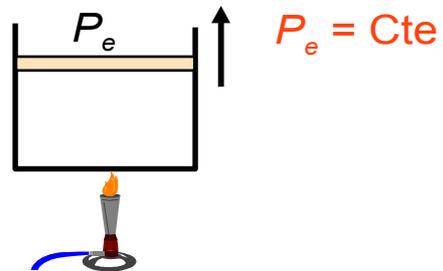
CHALEUR (Q)

La chaleur est de l'énergie !

1. $Q \rightarrow W \neq 0$

Ex: dilatation d'un gaz à P_e cte :

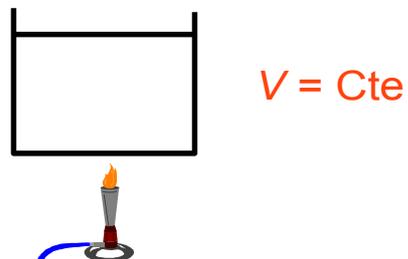
$$W = - P_e (V_f - V_i)$$



2. Q mais $W = 0$ (V cte) :

$$Q = U_f - U_i$$

l'énergie cinétique moyenne
des molécules augmente



5. L'enthalpie

Le 1^{er} principe de la thermodynamique

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 reçue du milieu extérieur.

$$\Delta U = W + Q$$

$$dU = -PdV + \delta Q \quad \text{Car } dW = -PdV$$

Transformations Rév & Irréversibles

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

Ce premier principe ne traduit en fait que la conservation globale de l'énergie. L'énergie interne est une variation qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final, c'est donc bien par définition une fonction d'état.

dU est bien une différentielle totale exacte alors que ce n'est pas le cas pour les δW et δQ car ce ne sont pas des variables d'états.

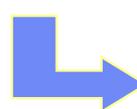
Pour les couples (T, V) , $dV = 0$, on travaille à volume constant et l'expression est

simple $\Delta U = Q$ car $W = 0$, pour le couple (P, V) également. Mais pour le couple (P, T) qui nous intéresse le plus (à pression atmosphérique $P = \text{cst}$, $dP = 0$) il faut d'abord calculer dV en fonction de dP et de dT .

Capacité Calorifique Système à Volume constant C_v

Définition :
$$C_v = \frac{\delta Q}{dT}$$

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


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

En pratique on s'intéresse à la capacité calorifique d'un système définie comme le rapport $\square Q / dT$.

Si on s'intéresse au couple (T, V) ici $dV=0$ (Volume constant). Puisque $\square Q = dU + PdV$, on retrouve très facilement le résultat, et C_v devient une dérivée : dU/dT .

Les transformations à la pression atmosphérique et donc à pression constante sont les plus intéressantes.

Ici reprenez l'expression de la capacité calorifique à volume constant et à pression constante, elle vous sera parfois utile dans certains calculs, sa valeur est souvent donnée dans l'exercice et c'est elle qui est utilisée.

Enthalpie

$$H = U + PV$$

H l'enthalpie est une fonction d'état comme U mais définie comme la somme de l'énergie interne et du produit PV .

En comparant les 2 équations on peut exprimer directement la capacité calorifique à pression constante en disant qu'elle est égale à la variation d'enthalpie (dH) par rapport à la température prise à pression constante.

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

Puisque U d'un gaz parfait ne dépend que de T et le produit PV également (équation d'état pour une mole $pV=RT$), l'enthalpie H ne dépend elle aussi QUE de la Température T

Capacité Calorifique Massique

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

$$T_f - T_i = \frac{Q}{mc}$$

Capacité Calorifique Molaire

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=const}$$

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=const}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}$$

La capacité calorifique massique d'une substance (encore appelée capacité calorifique spécifique) est définie comme la chaleur absorbée par un kg de substance pour produire un changement de température de 1 degré. Cette capacité s'exprime donc en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

Ces variables permettent de relier la variation de température à l'échange de chaleur

La capacité calorifique molaire suit le même raisonnement en remplaçant la masse par la quantité de matière, elle est donc définie comme la chaleur absorbée par une mole de substance pour produire un changement de température de 1 degré et s'exprime en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Retenez que **Q = mc ΔT**

Exemple de l'air - $T = 300 K, P = 1 atm$

$$Q_1 = Q_2 \Rightarrow T_1 < T_2$$

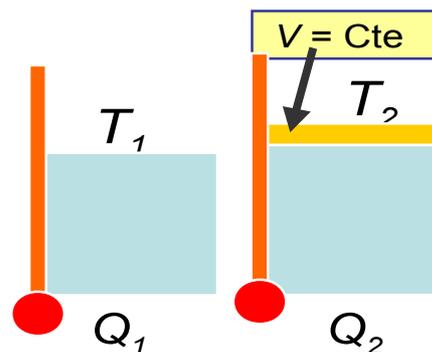
Une partie de l'énergie est perdu pour l'expansion du gaz d'où la différence de température

$$c_{p_{air}} = 1,006 \cdot 10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$c_{v_{air}} = 0,720 \cdot 10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$$

Liquides: $c_p \neq c_v$ du fait de leur relative incompressibilité

$$c_p(\text{eau liquide}) = 4,18 \cdot 10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1} \quad (1 \text{ kcal} \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$$



On a apporté la même quantité de chaleur à pression ou volume constant et on remarque que $T_1 < T_2$. En d'autres termes la **capacité calorifique à pression constante est toujours supérieure à la capacité calorifique à volume constant** car

toute la chaleur absorbée est emmagasinée sous forme d'énergie interne alors qu'à pression constante nous devons fournir une chaleur supplémentaire pour tenir compte du travail (mécanique) fourni. Ceci est très général **pour les gaz**
Pour les liquides et les solides nous pourrions toujours en première approximation admettre l'égalité entre C_v et C_p du fait de leur relative incompressibilité.

Chaleur Réaction Chimique

à Pression Constante $Q = \Delta H$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad H = U + PV$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

or $dP = 0$ ↗

$\Delta H = Q$

```

graph TD
    A -- ΔH_AC --> C
    C -- ΔH_CB --> B
    B -- ΔH_DB --> D
    D -- ΔH_AD --> A
        
```

$A \rightarrow B$
 $\Delta H_{AC} + \Delta H_{CB} = \Delta H_{AD} + \Delta H_{DB}$

Résumé :

A volume constant $\Delta U = Q$

A pression constante $\Delta H = Q$

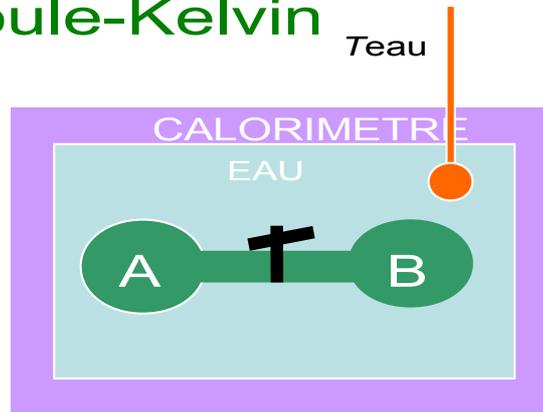
$Q = \Delta H$ ce résultat est très important, la quantité de chaleur échangée dans une transformation à pression constante est égale à la variation d'**enthalpie** du système. Dans le cas des réactions qui ont lieu à la **pression atmosphérique**, on peut calculer la chaleur de la réaction $A \rightarrow B$ ou l'enthalpie car P constante, . La variation d'enthalpie ne dépend que de l'état initial et de l'état final, on décompose cette réaction en des réactions pour lesquelles on connaît les chaleurs de réaction.

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



L'expérience de Joule Kelvin nous montre que U et H ne dépendent QUE de la température.

Le système total est isolé, il n'échange pas de chaleur avec l'extérieur (calorimètre), ni travail (la détente est un travail interne au système) avec l'extérieur. Dans ces conditions le 1^{er} principe nous enseigne que la variation d'énergie interne est nulle $\square U = W + Q = 0$.

Comme la température est restée constante cela démontre que l'énergie interne est bien une fonction de la température seulement. $U = U(T)$.

Transformation Adiabatique Réversible d'un Gaz Parfait $\delta Q = 0$

Gonfle la roue d'un Vélo lentement
Compression adiabatique

$$PV^\gamma = Cte \quad T = \frac{Cte}{V^{\gamma-1}}$$

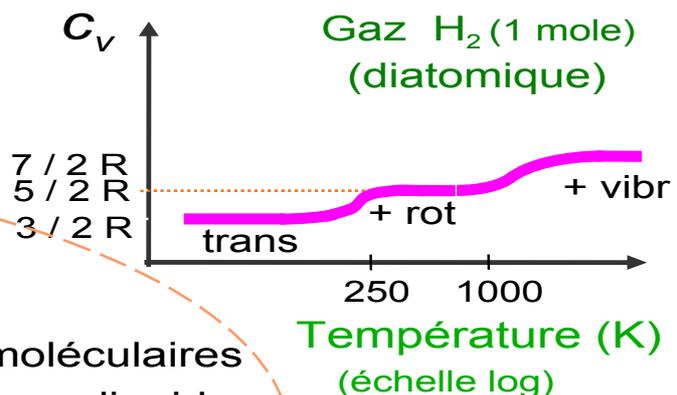
Gaz réel et liquide

U d'un gaz réel = fct° aussi d'énergies de rotation et de vibration, ex : gaz diatomique

$$U = \frac{5}{2} NkT$$

Liquides

U : aussi forces intermoléculaires
 c_p vapeur d'eau $\ll c_p$ eau liquide



Gaz H_2 (1 mole)
(diatomique)

Dans le cas d'un gaz réel on doit tenir compte des forces d'interaction intermoléculaires. La relation est différente puisqu'à l'énergie cinétique de translation va se rajouter une composante rotationnelle et vibrationnelle.

Changement de phase d'un corps pur

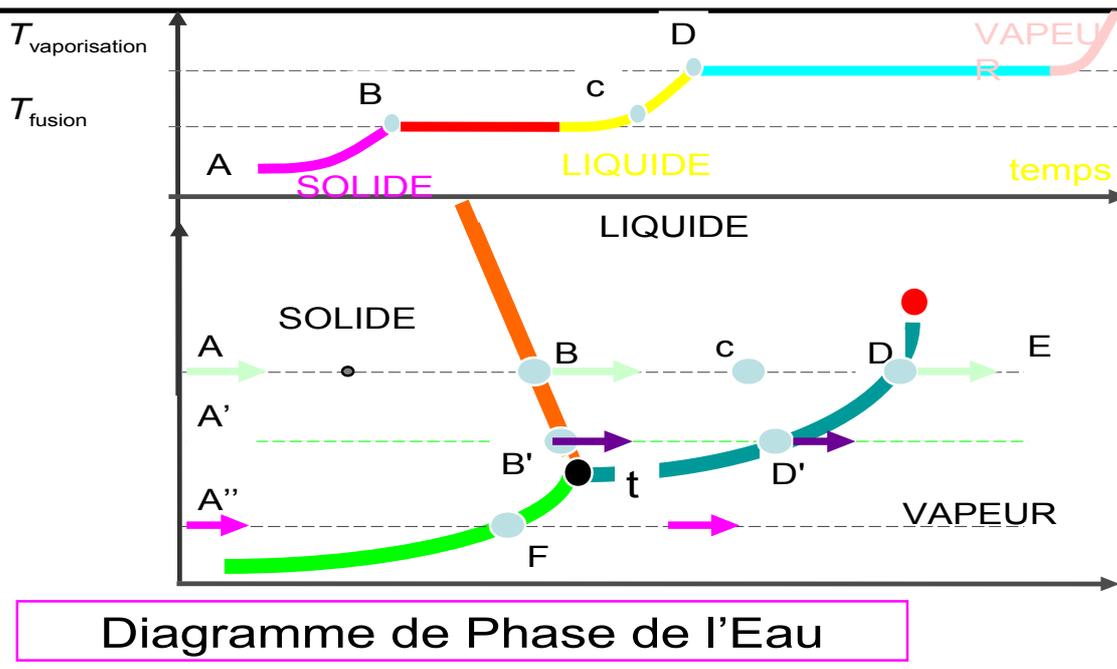
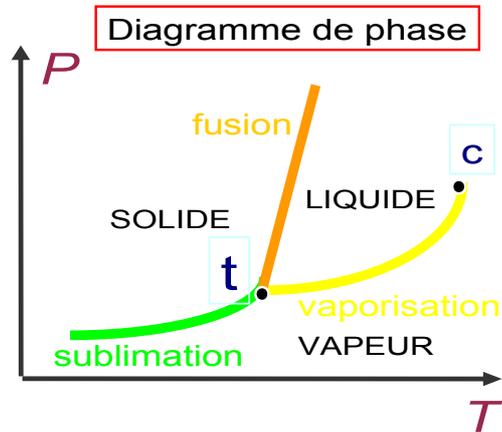
Phases solide, liquide ou gazeuse (vapeur)

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** :
limite liquide-gaz



Le diagramme de changement de phase de l'eau est très particulier : il se caractérise par une pente de courbe de fusion (ligne « BB' » entre les phases solide et liquide) de signe opposé à celui d'une substance classique.

Chaleur Latente L

$$Q = L.m$$

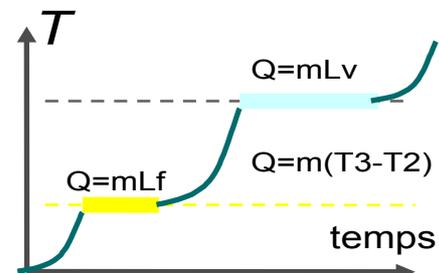
Chaleur Q absorbée ou produite lors d'un changement de phase à $P = \text{constante}$ et par unité de masse

Exemple pour l'eau $T_v = 100^\circ\text{C}$

L_f fusion = 333 kJ.kg^{-1} $T_f = 0^\circ\text{C}$

L_s sublimation

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



- Apport d'énergie à puissance constante
- $P = 1 \text{ atm}$

Pour réaliser un changement de phase il faut échanger une certaine quantité de chaleur, appelée chaleur latente L qui est donc une énergie absorbée ou dégagée suivant que l'on va vers plus ou moins de désordre. D'une façon plus générale pour changer la phase d'une masse m de substance donnée il faut lui fournir la chaleur $Q = L.m$.

Ce diagramme est important; il faut retenir les valeurs des chaleurs latentes et les formules du diagrammes pour répondre aux qcms

Exemple de qcm :

Fusion-vaporisation (M)

Sous pression atmosphérique, soient la chaleur latente de fusion de la glace $L_f = 80 \text{ cal.g}^{-1}$, la capacité calorifique massique de l'eau $c = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et la chaleur latente de vaporisation de l'eau $L_v = 540 \text{ cal.g}^{-1}$.

En considérant toutes les réactions sous 1 atm , cocher la ou les propositions justes (il peut y avoir zéro proposition juste) :

- A. A 0°C , pour transformer 1 kg de glace en eau liquide, il faut fournir 80 kJ
- B. Pour amener l'eau de 0°C à 100°C , il faut fournir 100 kJ
- C. A 100°C , pour transformer l'eau en vapeur d'eau, il faut fournir 540 kcal
- D. En considérant les 3 précédentes étapes, il faut donc 720 kcal pour transformer de la glace en vapeur d'eau à pression atmosphérique
- E. En considérant les 3 précédentes étapes, il faut donc $2,5 \text{ MJ}$ pour transformer de la glace en vapeur d'eau à pression atmosphérique

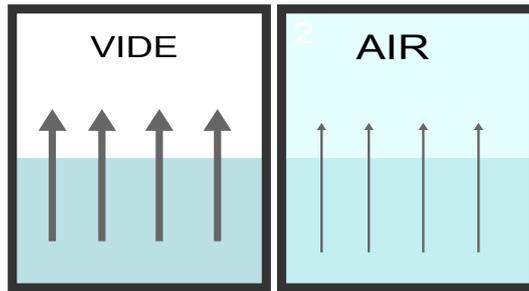
EBULLITION & EVAPORATION

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

$$P_{vaps} = \left(\frac{T}{100}\right)^4$$

($P = P_{vap.saturante}$)

ENCEINTE FERMEE



2. Si P_{atm} (Air)

$$P = P_{atm} + P_{vap.sat}$$

Instantanée

lente

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

Un autocuiseur, de volume 10 litres, est rempli à $T = 20^\circ\text{C}$ d'une masse d'eau m , et d'air sous P_{atm} . On le ferme, et on porte T à 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 $(T/100)^4$ en atm si T est en $^\circ\text{C}$.

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

assez de liquide - P_{vapeur}
(P_{vs}) = $(120/100)^4 = 2,07$ atm

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

Loi de Charles

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

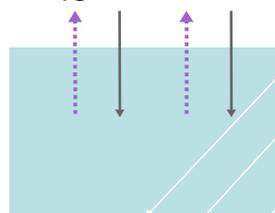
pas assez de liquide (vapeur sèche) $P_{vapeur} = nRT/V$

$$\text{imite } P_v = P_{vs} \rightarrow n = P_{vs} \cdot V / RT = 0,64 \text{ mol } (m = 11,5 \text{ g})$$

EVAPORATION

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

Bilan entre \uparrow et \downarrow
molécules qui s'évaporent



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

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**

Ebullition

La vitesse d'évaporation augmente avec T
Quand T atteint une certaine valeur, le liquide bout ($T_e = \text{Cte}$ 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)

⇒ courbe d'équilibre liquide - vapeur
relation entre P et T_e

ex : à l'air libre :

$$T_e = 100^\circ\text{C} \text{ à } P_{\text{atm}}$$

Un liquide entre en ébullition lorsque la pression totale qu'il supporte est égale à la pression de vapeur saturante du liquide.

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 $> P_{\text{atm}}$

$$T_e > 100^\circ\text{C}$$

Ebullition impossible
($P_T \neq P_{VS}$)

AIR (P_{AIR})
+
vapeur (P_{VS})

liquide

$$(P_T = P_{\text{AIR}} + P_{VS})$$

6. Le 2^e principe de la TD

Désordre et spontanéité

Insuffisance du 1^{er} Principe

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

Dans le sens qui tend à augmenter le désordre

L'évolution inverse ne se produit pas spontanément

2^e principe : **Irréversibilité** des processus naturels macroscopiques

- Enoncé de Clausius
- Enoncé de Kelvin

Si on appelle réversible un processus dans lequel le système peut retourner à son état d'origine par une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibre, sans qu'il n'y ait de changement sur le système ou sur son environnement alors toutes les transformations naturelles sont irréversibles

ENONCE 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



ENONCE de KELVIN

Il n'est pas de moteur qui puisse produire du travail à partir d'une seule source de chaleur

Il faut au moins 2 réservoirs de chaleur à des températures différentes T_1 et T_2 pour avoir une chance de transformer en travail une certaine quantité de chaleur.

Exemple de qcm

Cycles thermiques

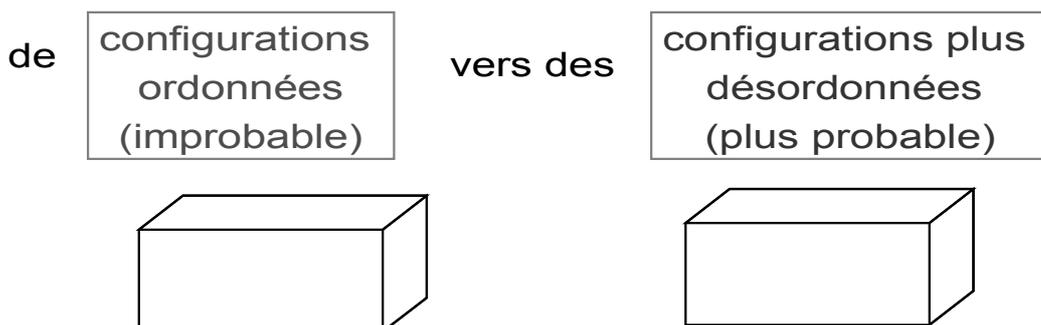
On va considérer des cycles dithermes entre une source froide à la température T_1 et une source chaude à T_2 (convention de signes vues en cours).

Cocher la ou les propositions justes (il peut y avoir zéro proposition juste) :

- A. La source chaude d'un réfrigérateur est l'air de la cuisine
- B. La source froide d'une pompe à chaleur qui chauffe une maison est le fluide frigorigène
- C. Une machine thermique ne peut pas produire de la chaleur avec une seule source de température
- D. Pour un réfrigérateur, la source froide est refroidie car $Q_1 > 0$
- E. Pour le réfrigérateur, le travail échangé avec la source froide est $W_1 > 0$

Forme microscopique - 2^e principe

Les systèmes (grand nombre de particules) évoluent à partir



Approche statistique

- Un même état macroscopique peut résulter d'états microscopiques très divers.

états microscopiques de même énergie (système isolé)

- Le nombre des états accessibles est astronomique Ce nombre est suffisant pour que l'on puisse appliquer les lois statistique > information statistique suffisante

Hypothèse : tous les états microscopiques accessibles à un système isolé ont des probabilités égales

Approche statistique (suite)

N molécules **discernables** : 2^N configurations microscopiques possibles

N molécules **indiscernables** : $(N + 1)$ états macroscopiques

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

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

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

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

$\Omega(n)$ maximum "aigu"
pour $n = N / 2$

L'état macroscopique correspondant au nombre de complexion maximum Ω max est tellement plus probable que statistiquement il ne s'en écarte pas

Cet état est donc l'état d'équilibre

L'entropie S. définition probabiliste.

Soit S, l'entropie du système,
définie par

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (k : \text{constante de Boltzmann})$$

Evolution (système isolé) :

le système se dirige spontanément vers
les états de plus grand Ω $\Delta\Omega > 0$

donc l'entropie augmente $\Delta S > 0$

Entropie maximale quand l'équilibre est établi

La notion d'entropie est essentielle pour comprendre la thermodynamique, de nombreux qcms portent sur celle-ci.

L'entropie est une fonction d'état qui évolue vers un maximum quand □ évolue vers sa valeur maximale. Le désordre est une fonction du nombre de configurations microscopiques.

On peut déduire de l'expression que la variation d'entropie est spontanément positive dans les processus irréversibles, c'est-à-dire vers un plus grand désordre (comprendre plus grand nombre d'états possibles).

ENTROPIE

Pour une transformation réversible et isotherme isotherme $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

Pour les Transf. Réversible - système isolé:
 $\Delta S = 0$

Pour les Processus Irréversibles (réels) $\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$

Principe de Nernst (3^e Principe TD)

$$T = 0 \text{ K} \Rightarrow S = 0$$

La variation d'entropie ne dépend que de l'état initial et de l'état final : c'est une fonction d'état. Elle est nulle pour un cycle. Donc dans le cas d'un système isolé et d'une transformation réversible la variation d'entropie est nulle.

La notion d'ordre associé à l'entropie suggère que lorsque la température de n'importe quel système tend vers le zéro absolu son entropie tend également vers 0.

Exemple de qcms sur l'entropie:

Energie et entropie

Cocher la ou les propositions justes (il peut y avoir zéro proposition juste) :

- A. Pour une transformation isotherme réversible, la variation d'entropie est égale au rapport entre la quantité de chaleur reçue par le système et la température
- B. L'énergie totale de l'univers va toujours en augmentant
- C. L'entropie totale de l'univers est constante
- D. L'entropie est une fonction d'état qui dépend du nombre de configurations microscopiques correspondant à un état macroscopique donné
- E. Un système tend toujours à évoluer vers un désordre minimum

Entropie

Cocher la ou les propositions justes (il peut y avoir zéro proposition juste) :

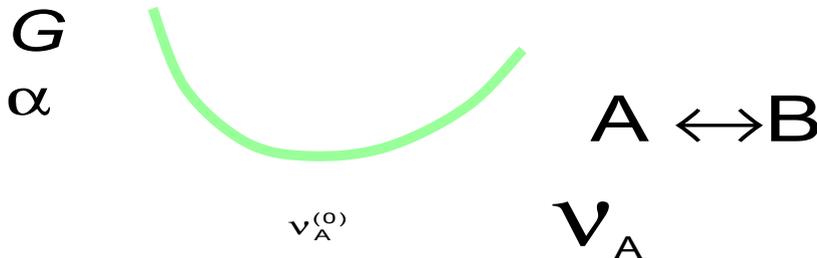
- A. La variation de l'entropie d'un système s'écrit toujours $DS = DQ / T$
- B. L'entropie d'un système ne peut que croître
- C. Une réaction chimique sera spontanée si elle permet de maximiser l'entropie
- D. A $T = 0$ K, l'entropie d'un système est nulle
- E. La variation d'entropie lors d'une transformation ne dépend pas du chemin suivi

ENTHALPIE LIBRE

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Transf. isotherme – Spontanée si $\Delta G < 0$

$G =$ POTENTIEL THERMODYNAMIQUE



La notion d'enthalpie libre est elle aussi une notion essentielle de la thermodynamique. Elle permet de trouver le sens d'une réaction, une réaction tend vers le plus petit G .

$\Delta G < 0$ alors réaction spontanée $\Delta G = 0$ équilibre $\Delta G > 0$ pas de réaction

La spontanéité est favorisée si simultanément on minimise l'enthalpie et on maximise l'entropie.

L'enthalpie libre G du mélange A, B dans le cas d'une réaction $A \leftrightarrow B$ passe par un minimum représentant la position d'équilibre du mélange et donnant la valeur du nombre de moles v_A de A (et donc de B) à l'équilibre. Dans le cas de réactions chimiques du type $A \leftrightarrow$

B la variation d'enthalpie libre permet de déduire le sens de la réaction spontanée.

ENTHALPIE LIBRE D'UN GAZ ou mélange

$$dG = \frac{vRTdP}{P}$$

$$G(P, T) = G(P_0, T) + vRT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad P \text{ en atm}$$

$$G(P, T) = G^{(0)}(T) + vRT \cdot \ln P$$

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

Enthalpie libre
Standard

Enthalpie libre molaire de
chaque espèce du mélange

Le plus important sur cette diapositive est de comprendre que l'enthalpie d'un mélange de gaz est égale à la somme des enthalpies libre molaire de chaque espèce

du mélange.

Ici V désigne le nombre de mole

Loi d'Action de Masse



$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial v_i} \right)$$

$$G = \sum_{i=A,B,C,D} v_i \mu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)$$

$$a\mu_a + b\mu_b = c\mu_c + d\mu_d$$

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

Ces dernières diapos sont compliqués, ce sont des démonstrations pas toujours utiles, ici retenez que $\Delta G = -RT \ln K$. Vous pourrez par ce le calcul trouver le sens d'une réaction, si elle est spontanée ou non, c'est ce qui vous sera demandé lors de qcms.

Un système évolue de manière à minimiser son énergie libre – trouver un minimum compatible avec l'ensemble des contraintes imposées au système.

La réaction tend vers un équilibre qui est le minimum de la variation de l'enthalpie libre (énergie libre minimale)

Loi d'Action de Masse pour Gaz

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

Pour des réactions en solution diluée

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

Pour les solutions on prend la concentration et plus la pression

La constante d'équilibre $K_p(T)$ relative aux pressions partielles et ne dépend effectivement que de la température. La quantité $\Delta G^{(0)}$ s'exprime en général en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $K_p(T)$ a la dimension d'une pression élevée à la puissance delta ($\Delta = c + d - a - b$). **La valeur des constantes d'équilibre permet de prévoir le sens de la réaction.**

Enthalpie libre (F)

Cocher la ou les propositions justes (il peut y avoir zéro proposition juste) :

- A. La spontanéité d'une réaction est favorisée si on minimise à la fois H et -S
- B. Si on ne minimise pas à la fois H et -S, la réaction ne sera pas spontanée
- C. La fonction enthalpie libre est $G = H + TS$
- D. A l'équilibre, $\Delta G > 0$
- E. La spontanéité de l'évolution d'un système se traduit par $\Delta G < 0$

Combustion du glucose (M)

La réaction qui produit le plus d'énergie dans les organismes vivants utilisant l'oxygène est la combustion du glucose : $C_6H_{12}O_6 (s) + 6 O_2 (g) \rightarrow 6 CO_2 (g) + 6 H_2O (l)$. 0 ; - 94 ; - 68 et - 302 sont les valeurs respectives approximatives des enthalpies de formation en kcal.mol⁻¹ du dioxygène, du dioxyde de carbone, de l'eau et du glucose. 49 ; 52 ; 17 et 70 le sont de même pour les entropies (en cal.mol⁻¹.K⁻¹).

Considérant cette réaction chez l'homme, cocher la ou les propositions justes (il peut y avoir zéro proposition juste) :

- A. La variation d'enthalpie de la réaction est $\Delta H = - 140$ kcal
- B. La variation d'enthalpie de la réaction est $\Delta H = 670$ kcal
- C. La variation d'entropie de la réaction est $\Delta S = 340$ kcal.K⁻¹
- D. La variation d'entropie de la réaction est $\Delta S = 50$ cal.K⁻¹
- E. La variation d'enthalpie libre de la réaction est $\Delta G = - 685,5$ kcal