

UE 3-1 : Physique

Chapitre 6 : Thermodynamique - Partie 1

Professeur Eva PEBAY-PEYROULA

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

VI- Thermodynamique 1

Finalité du chapitre

- Description de la matière au niveau macroscopique: impossibilité de tenir compte de tous les constituants élémentaires, donc définition de grandeur et de lois qui permettent de décrire de façon approchée mais efficace.

Plan

1. Généralités
2. État d'équilibre d'un système
3. Le gaz parfait
4. Pression osmotique
5. Transformations et lois de conservation

VI- Thermodynamique 1

Exemples d'application

- **La notion de gaz parfait** est souvent une bonne approximation pour tous les gaz réels (air par exemple) et donc pour traiter les problèmes liés à la respiration
- **La notion de pression osmotique** est à la base de l'équilibre entre les cellules et leur environnement extérieur,
 - Importance au niveau du sang, ensemble de molécules dans le plasma sanguin qui contribuent à maintenir la pression osmotique nécessaire,
 - Si l'équilibre est rompu, les globules rouges peuvent éclater (par exemple si la concentration en NaCl est insuffisante)

VI- Thermodynamique 1

1. Généralités

- Différents états de la matière:
- Macroscopique: solide - liquide - gaz

- Différentes échelles de description:
- Macroscopique - Molécules - Atomes -
Particules élémentaires

- Thermodynamique, Physique atomique et
moléculaire, Physique nucléaire

VI- Thermodynamique 1

1. État d'équilibre d'un système

Un système est un corps ou un ensemble de corps limité dans l'espace

Description microscopique: trop de paramètres

Description macroscopique: nombre limité de paramètres

Description macroscopique:

Variables extensives: masse (m), volume (V),...

Variables intensives: pression (p), température (T),...

Unités:

Pression:	le Pascal (SI)	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$
	le bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
	le torr (ou mm de Hg)	$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm de Hg} = 1,3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$
	l'atmosphère	$1 \text{ atm} = 1013 \text{ mbar} = 760 \text{ torr}$

VI- Thermodynamique 1

1. État d'équilibre d'un système

Équilibre thermodynamique:

Pour un système en équilibre thermodynamique, les variables macroscopiques ont des valeurs bien définies et n'évoluent pas dans le temps.

Ces variables ne sont pas indépendantes mais reliées par une équation d'état:

$$f(p, V, T) = 0$$

Deux systèmes en équilibre entre eux ont les mêmes variables intensives:

$$p_1 = p_2 \quad \text{équilibre mécanique}$$

$$T_1 = T_2 \quad \text{équilibre thermique}$$

Réunions de 2 systèmes en équilibre, les variables extensives s'ajoutent:

$$V = V_1 + V_2$$

VI- Thermodynamique 1

2. Le gaz parfait

Gaz idéal, molécules ponctuelles et sans interactions entre elles

Gaz réel à basse pression (faible densité moléculaire) : proche du gaz parfait

Étude d'une quantité donnée d'un gaz parfait:

Mariotte, Boyle (~1670):

$$T = \text{cte (isotherme)} \quad \rightarrow \quad p V = \text{cte}$$

Gay-Lussac, Charles (~1800):

$$p = \text{cte (isobare)} \quad \rightarrow \quad V/T = \text{cte}$$

$$V = \text{cte (isochore)} \quad \rightarrow \quad p/T = \text{cte}$$

D'où l'équation d'état:

$$\frac{pV}{T} = \text{cte}$$

2 états d'équilibre:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

VI- Thermodynamique 1

2. Le gaz parfait

Avogadro (~1810): à p et T données, même volume par mole, quelque soit le gaz

1 mole : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ molécules (nombre d'Avogadro)

Volume occupé: V_M donné par $\frac{p V_M}{T} = R$

Dans les « conditions normales », $p=p_0 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $T= T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$

$$V_M = V_{M_0} = 22,41 \text{ L} = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ d'où } R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Pour n moles: $p V = n R T$

n moles correspondent à $N = n N_A$ molécules: $p V = N k T$

Avec $k = \frac{R}{N_A} = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, k constante de Boltzmann

VI- Thermodynamique 1

2. Le gaz parfait

Application

Pompe à vide réalise un vide de 1 picotorr (10^{-12} torr), température 0°C
Nombre de molécules dans 1 cm^3 ? Distance moyenne entre ces molécules?

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{1,3 \cdot 10^{-10} \times 10^{-6}}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 273} \approx 35000 \text{ molecules dans 1 volume de } 1\text{ cm}^3$$

Volume occupé par 1 molécule

$$\text{Volume total/ nombre de molécules} = 1/35000 = a^3$$

$$a = 0,3 \text{ mm}$$

Comparaison avec taille molécule:

Gaz d'atome, 1 atome $\sim 0,3 \text{ nm}$ (10^{-9} m), taille/distance $\sim 10^{-6}$

VI- Thermodynamique 1

2. Le gaz parfait

Dalton (~1670) loi des mélanges

Plusieurs gaz parfaits dans une même enceinte de volume V

N_i molécules du gaz « i »: $N = \sum_i N_i \quad \text{---->} \quad p V = (\sum_i N_i) k T$

Gaz « i » seul dans l'enceinte: $p_i V = N_i k T$

D'où $p = \sum p_i$

P : pression du mélange, p_i pression partielle du gaz « i »

VI- Thermodynamique 1

2. Le gaz parfait

Application: pression partielle des constituants de l'air à pression atmosphérique

Air : 79 % azote, 20,9% oxygène, 0,03% CO₂

air : gaz parfait

$$pV = N kT$$

Par définition: $p_i V = N_i kT$ (pression qu'aurait le gaz s'il occupait tout le volume V)

$$p_i/p = N_i / N$$

d'où

$$p_{\text{azote}} = 0,79 \text{ atm}, p_{\text{oxygène}} = 0,209 \text{ atm}, p_{\text{CO}_2} = 0,0003 \text{ atm}$$

Profondeur de plongée possible?

L'organisme tolère jusqu'à 0,02 atm de CO₂ c-à-d:

$$p_{\text{CO}_2} = 0,02 = p \times \frac{N_i}{N} \text{ donc } p = 0,02 \frac{N}{N_i}$$

$$p = \frac{0,02}{0,03 \cdot 10^{-2}} = 66 \text{ atm}$$

on gagne 1 atm par 10 m de profondeur: profondeur théorique: $(66-1) \times 10 = 650 \text{ m}$

(remarque concernant « 66-1»: à 0m: 1atm, à 10m: 2atm, à 20m: 3atm,...à 650m: 66atm)

Autre contrainte: maintenir $p_{\text{oxygène}} < 2 \text{ atm}$

$$p_{\text{oxygene}} = 2 = p \times \frac{N_i}{N} = p \times 0,209 \text{ donc } p = 9,5 \text{ atm} \text{ donc } h_{\text{max}} = 85 \text{ m}$$

VI- Thermodynamique 1

3. Pression osmotique - Diffusion à travers une membrane

Pression osmotique:

Les molécules en solution sont agitées et se déplacent de façon aléatoire dans la solution. De ce fait, elles heurtent les parois du récipient dans lequel elles sont contenues et exercent donc une pression sur les parois.

Solutions diluées: les molécules de soluté dissous se répartissent dans tout le volume, équilibre thermodynamique: ~gaz parfait

Pression partielle du gaz parfait:

$$\pi V = n R T$$

c concentration = n/V

π pression osmotique

loi de vant'Hoff $\pi = c R T$

La notion de pression osmotique est importante lorsque les parois sont semi-perméables (cas des membranes). Seules les molécules en solution ne passant pas à travers la membrane exercent une pression sur cette paroi et contribuent donc à la pression osmotique

Osmolarité : n = nombre total de moles de molécules en solution contribuant à la pression osmotique par unité de volume (*voir exemples dia suivante*)

VI- Thermodynamique 1

3. Pression osmotique - Diffusion à travers une membrane

Exemples

Molécules totalement dissociées:

NaCl avec une concentration de 9 g/L

molarité = nombre de mole par L = $9/58,5 = 0,15$ mole/L

(pour 1 mole: $m_{\text{Na}}=23$, $m_{\text{Cl}}=35,5$, masse d'1 mole de NaCl = 58,5)

(nombre de molécule de NaCl par L: $0,15 \times 6,02 \cdot 10^{23}$)

Osmolarité: nombre d'osmoles par L : $[\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] = 0,30$ mole/L

1 mole de Na_2SO_4 ($m_{\text{Na}}=23$, $m_{\text{S}}=32$, $m_{\text{O}}=16$) se dissocie complètement en 2 moles de Na^+ et 1 mole de SO_4^{--} ; il y a donc 3 osmoles dans la solution.

Molécules partiellement dissociées:

pour 1 mole de CH_3COOH degré de dissociation de 0,1

0,9 moles non dissociées et 0,1 moles qui se dissocient en

0,1 moles de H^+ et 0,1 moles de CH_3COO^-

d'où le nombre d'osmoles est $0,9+0,1+0,1 = 1,1$ osmoles

VI- Thermodynamique 1

3. Pression osmotique - Diffusion à travers une membrane

Parois semi-perméables:

Passage du solvant, mais pas du soluté

À l'équilibre:

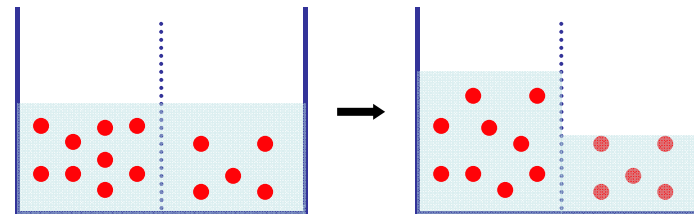
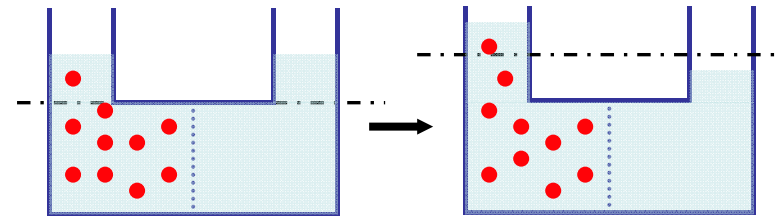
Flux de molécules de solvant est le même dans les 2 sens

Pression due au solvant est la même des 2 cotés

Du côté de la solution, pression osmotique π due au soluté en plus

Pour réaliser l'équilibre:

passage de solvant du côté de plus faible concentration vers le côté de plus forte concentration



Osmose: diffusion de molécules de solvant à travers une membrane pour compenser la pression osmotique

VI- Thermodynamique 1

3. Pression osmotique - Diffusion à travers une membrane

Applications:

Ascension de la sève dans les érables est due en partie à la pression osmotique
Hauteur d'ascension de la sève possible?

Différence de pression entre eau dans le sol autour des racines et sève dans l'arbre
(densité voisine de 1, concentration massique de l'ordre de 1%)

$M (C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ g/mole,}$

$C \text{ massique} = 1\text{g}/100\text{mL} = 10 \text{ g/L} = 10^4 \text{ g/m}^3 \text{ d'où } c = 10^4/342 \sim 30 \text{ moles/m}^3$

Pression osmotique $\pi = c R T \sim 7,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

À l'équilibre, la pression osmotique est égale à la pression due à la pesanteur (découle de l'égalité des forces)

Pression due à la pesanteur $\frac{mg}{S} = \frac{\rho V g}{S} = \frac{\rho S h g}{S} = \rho g h$

donc $\pi = \rho g h \text{ et } h \approx 7,5 \text{ m}$

Avec V volume de sève, S section de racine, h hauteur d'ascension, ρ masse volumique

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Gaz parfait (molécules ponctuelles sans interaction entre elles): énergie du système = énergie cinétique des molécules: **énergie interne U**

U peut être modifiée par une action du milieu extérieur

Exemple **travail W** exercé par un piston qui comprime le gaz, ou **chaleur Q** par une source de chauffage

Premier principe

Dans toute transformation, la variation d'énergie interne d'un système est égale à la somme des énergies échangées avec le milieu extérieur sous forme de travail et de chaleur:

$$\Delta U = W + Q$$

Conservation de l'énergie

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

Transformation d'un état initial A vers un état final B

ΔU : ne dépend que des états A et B : U est une fonction d'état

W et Q dépendent de la façon dont la transformation est faite

U, W et Q: énergies, Joules

Ancienne unité pour Q: calorie (cal)

1 calorie: quantité de chaleur qui permet d'augmenter de 1°C la température de 1 g d'eau liquide à 20°C et à la pression atmosphérique:

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

Autre unité ancienne (encore utilisée en agroalimentaire): la grande Calorie

$$1 \text{ Cal} = 10^3 \text{ cal} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J}$$

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

Application

Calcul de l'énergie interne perdue par une personne de 65 kg qui fait du vélo pendant 3h

production de chaleur par le métabolisme : 7 W kg^{-1}

$$\Delta U = 7 \times (3 \times 3600) \times 65 \text{ J} = 4900 \text{ kJ}$$

Perte de poids? Énergie libérée par la graisse: 39 kJ g^{-1}

$$\text{perte de masse: } 4900/39 = 125 \text{ g}$$

À comparer avec apport calorifique journalier: 2500 kcal

$$2500 \text{ kcal} = 2500 \times 4,18 \text{ kJ} > 4900 \text{ kJ}$$

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Capacités calorifiques

Chaleur spécifique ou chaleur massique:

Quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'unité de masse d'une substance de 1°C

S'exprime en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (ou $\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$)

$$Q = m c \Delta T$$

passage de 1 kg d'eau liquide de 0°C à 100°C: $Q = 10^3 \times 4,18 \times 100 = 418 \text{ kJ}$

Pour les gaz: l'apport de chaleur n'est pas le même si on travaille à pression constante ou à volume constant

On considère c_p et c_v :

Par exemple pour l'air à 300 K et 1 atm:

$$c_p = 1,006 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$c_v = 0,720 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$$

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Capacités calorifiques

Capacités calorifiques molaires: chaleur spécifique pour une masse égale à la masse molaire

$$C_p = M c_p \quad C_v = M c_v \quad \text{en J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Remarque: pour un liquide qui est presque incompressible, $c_p \sim c_v$

Application:

Calorimètre à pression atmosphérique avec 2 moles d'Argon à 1200 K et 120 g de Cu à 300 K

Température du Cu dans le système à l'équilibre, connaissant la chaleur massique du cuivre $c_{Cu} = 0,4 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$, et la capacité calorifique de l'Argon à volume constant $C_v = 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

À l'équilibre, les 2 corps auront la même température, l'échange de chaleur totale pour y parvenir est nul car l'expérience se passe dans un calorimètre

$$Q = 0 = Q_{\text{Argon}} + Q_{\text{cuivre}}$$

$$Q_{\text{Argon}} = N C_v \Delta T \text{ avec } \Delta T = T_f - T_{Ar}, \text{ et } Q_{\text{cuivre}} = m c_{Cu} \Delta T' \text{ avec } \Delta T' = T_f - T_{Cu}$$

L'application numérique donne $T_f = 600 \text{ K}$

Pression d'Argon à l'équilibre:

Pas de variation de volume donc $p_i V = N k T_i$ et $p_f V = N k T_f$

d'où $p_f = p_i T_f / T_i = 0,5 \text{ atm}$

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

Cas du travail lié à une force de pression

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

dans le cas ici,

$$dW = -F dx = -\frac{F}{S} S dx \text{ donc } dW = -p dV$$

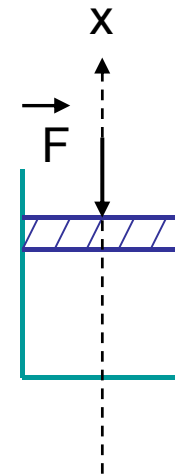
$$\text{---} > \quad W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Si $p = \text{cte}$ alors $W = -p (V_f - V_i)$

La fonction U peut s'écrire

$$dU = \delta W + \delta Q = -p dV + \delta Q$$

remarque = dU différentielle totale, mais δQ ne l'est pas



VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Fonction enthalpie

$$H = U + pV$$

H fonction d'état

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + Vdp$$

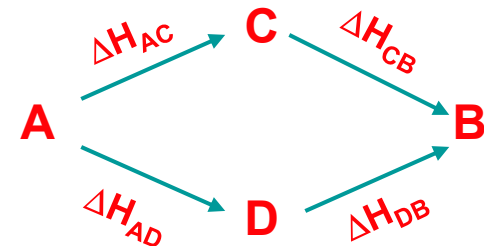
si la pression est constante: $dH = \delta Q$

donc: quantité de chaleur échangée dans une transformation à pression constante est égale à la variation d'enthalpie du système

$$Q = \Delta H \quad (p = \text{cte})$$

Cas d'une réaction chimique: $A \longrightarrow B$ à pression cte
 ΔH_{AB} ne dépend pas du chemin suivi, on peut donc le décomposer en faisant intervenir des états intermédiaires:

$$\Delta H_{AB} = H_B - H_A = H_B - H_C + H_C - H_A = \Delta H_{CB} + \Delta H_{AC}$$



VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

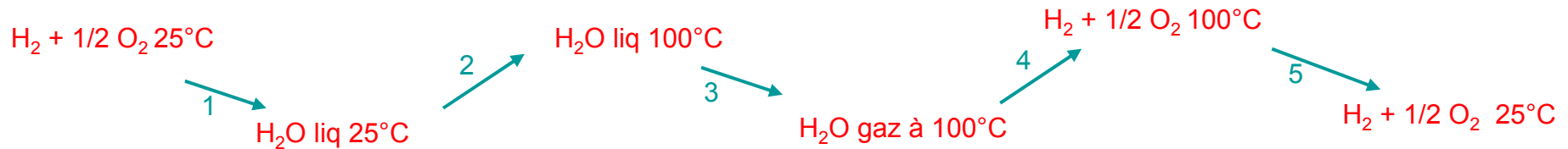
Application :

chaleur de réaction pour la formation d'une mole d'eau à 100 °C en phase vapeur,

connaissant la chaleur de réaction à 25°C en phase liquide ($\Delta H = -68$ kcal, pour 1 mole à $T=25^\circ\text{C}$ et 1 atm) et la chaleur latente de vaporisation de l'eau : à 100 °C 540 cal g^{-1}

Autre donnée: la capacité calorifique molaire pour un gaz parfait est $C=7R/2$

$$Q = \Delta H \quad (p = \text{cte})$$



$$0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

$$\Delta H_1 = -68 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_2 = 4,18 \times 18 \times 75 \text{ Joule} = 1350 \text{ cal} \quad (1 \text{ mole d'eau} = 18 \text{ g})$$

$$\Delta H_3 = 540 \times 18 = 9700 \text{ cal}$$

$$\Delta H_4 = -\Delta H_{\text{recherché}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_5 &= (n C \Delta T) \text{ hydrogène} + (n C \Delta T) \text{ oxygène}, \quad C \text{ pour gaz parfait} = 7R/2 \\ &= - (1 \times 7 \times 8,314/2 \times 75)/4,18 - (0,5 \times 7 \times 8,314/2 \times 75)/4,18 = -780 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$\Delta H = -68000 + 1350 + 9700 - 780 = -57700 \text{ cal}$$

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

Transformation réversible: les variables thermodynamiques (p , V et T) sont définies à chaque instant et reliées entre elles par l'équation d'état

Transformation irréversible, seuls états initial et final bien définis

Ces notions seront reprises dans le cours de M. Toussaint car elles sont importantes en biochimie

VI- Thermodynamique 1

4. Transformations et lois de conservation

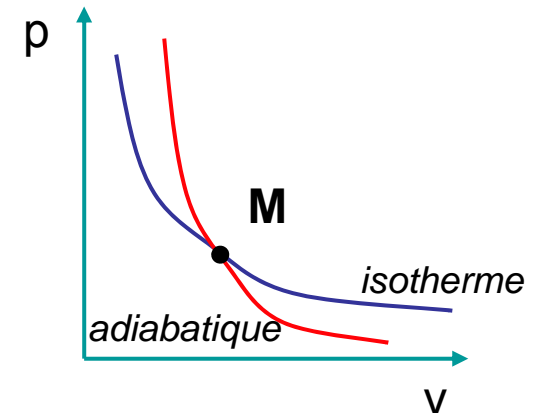
Transformation adiabatique:

pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur
variation de température

Si réversible, pour un gaz parfait se décrit par:

$$p V^\gamma = \text{cte}$$

γ dépend du gaz ($1 \leq \gamma \leq 1,67$)



Lors d'une transformation adiabatique la température du système varie.

Exemples:

lorsqu'on gonfle un pneu de vélo il y a un échauffement notable au niveau de la connexion pneu/pompe.

Lorsqu'un pneu de voiture se dégonfle, on peut sentir que l'air sortant du pneu est plus froid.

VI- Thermodynamique 1

Résumé des notions importantes

Définition d'un système et notion d'équilibre thermodynamique

Variables extensives et intensives (notion et exemple)

Loi des gaz parfaits (exprimée avec nombre de molécules ou de moles, nombre d'Avogadro)

Mélange de gaz parfait : pression partielle

Pression osmotique : définition, calcul d'osmolarités

Premier principe de la thermodynamique, notion de fonction d'état, énergie interne U

Capacité calorifique

Fonction enthalpie, $\Delta H = Q$ si pression constante

Définition d'une transformation adiabatique

Exercices

Exercice 1

Le baromètre au niveau de la mer indique 740 mm Hg. La tendance est-elle au beau temps ou au mauvais temps?

Exercice 2

L'hydrolyse de l'eau conduit à la formation de gaz oxygène et hydrogène. Quelles sont les volumes de ces gaz produits par l'hydrolyse de 1 g d'eau à pression atmosphérique et 20°C?

Exercice 3

Les pressions partielles limites d'oxygène en plongée sont de 0,17 bars (seuil de l'hypoxie) et 1,6 bars (seuil de l'hyperxie). Pour l'azote, il y a risque de narcose dès une pression partielle de 4 bars, la limite d'utilisation étant de 5,6 bars. À quelle profondeur maximum peut-on plonger dans un lac situé au niveau de la mer en utilisant des bouteilles d'air comprimé ? Même question si on utilise un mélange nitrox 50/50 ?

On considère que la pression augmente de 1 atm pour une variation de 10 m de profondeur.

Exercice 4

Une cellule vivante, de paroi semi-perméable contient un liquide composé essentiellement d'eau salée (7 g/L de NaCl). Que se passe-t-il si on la plonge dans l'eau pure ? dans de l'eau très salée ? L'effet observé est-il dû aux chocs avec les molécules d'eau ou de sel ?

Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.