

*UE 3-1 : Physique*

# Chapitre 7 : Thermodynamique - Partie 2

Professeur Eva PEBAY-PEYROULA

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

# VII- Thermodynamique 2

## Finalité du chapitre

- Après avoir vu les fonctions d'énergie interne et d'enthalpie, ce chapitre introduit les notions d'entropie et d'enthalpie libre, notions importantes pour toutes les réactions. Ensuite, nous nous intéresserons aux phases de la matière et aux transitions entre phases, pour terminer sur les notions de tension superficielle et capillarité.

### Plan

1. Entropie et enthalpie libre
2. Les changements de phase
3. Tension superficielle et capillarité

# VII- Thermodynamique 2

## Exemples d'application

- Les notions de thermodynamique vont être importantes pour des aspects plus fondamentaux comme par exemple décrire les réactions chimiques ou les transformations de la matière, prédire le sens d'une réaction ou prévoir la stabilité d'un système
- En particulier, il est important de savoir si les **réactions sont spontanées ou non**, pour connaître les évolutions.
- **Les notions de capillarité et tension superficielle** sont importantes pour le comportement des fluides (écoulement dans les capillaires sanguins) ou des interfaces air/fluide (contrôle de la surface des alvéoles pulmonaires afin de permettre un échange gazeux entre air et sang suffisant)

# VII- Thermodynamique 2

## 1. Entropie et enthalpie libre

*Eau chaude + eau froide*  $\longrightarrow$  *eau tiède* *inverse impossible*  
*Freinage d'une roue*  $\longrightarrow$  *arrêt + échauffement* *inverse impossible*

### Réactions spontanées

Sans action d'agent extérieur (pas nécessairement rapide)

Devraient minimiser une certaine énergie

En général libèrent de l'énergie, mais certaines absorbent l'énergie

(exemple: vaporisation de l'eau liquide ou fusion de la glace sont des réactions endothermiques (absorption d'énergie))

Donc minimisation d'énergie ne suffit pas pour définir la spontanéité

### Transfert de quantité de chaleur:

Transfert spontané de quantité de chaleur de l'objet le plus chaud vers l'objet le plus froid:

Baignoire pleine d'eau chaude: se refroidit, l'air de la pièce se réchauffe (buée sur les vitres)

### Fonctionnement d'un réfrigérateur:

Il faut un système extérieur qui apporte un travail  $W$  pour extraire de la chaleur de la source froide ( $T_1$ ) pour la transmettre à la source chaude ( $T_2 > T_1$ )

# VII- Thermodynamique 2

## 1. Entropie et enthalpie libre

### Variation d'entropie

Exemple du passage état solide vers vapeur (sublimation): transformation isotherme, réversible (passage inverse condensation)

Solide: état très organisé, gaz très désorganisé

pour passer du solide au gaz il faut fournir une quantité de chaleur  $Q$  à partir de laquelle on définit la variation d'entropie du système par

$$\Delta S = Q / T$$

Pour passer du solide au gaz,  $Q > 0$ , donc  $\Delta S > 0$

L'entropie du gaz est plus grande que celle du solide

Pour des petite variations:  $dS = \delta Q/T$

# VII- Thermodynamique 2

## 1. Entropie et enthalpie libre

Entropie  $S$ , grandeur qui mesure l'état de désordre d'un système (fonction d'état)

Deuxième principe :

**l'entropie d'un système isolé ne peut que croître ou rester stationnaire**

*Il existe aussi une définition statistique de l'entropie liée au nombre de configurations à l'échelle microscopique permettant de décrire le système.*

*Plus ce nombre est grand, plus l'entropie est grande.*

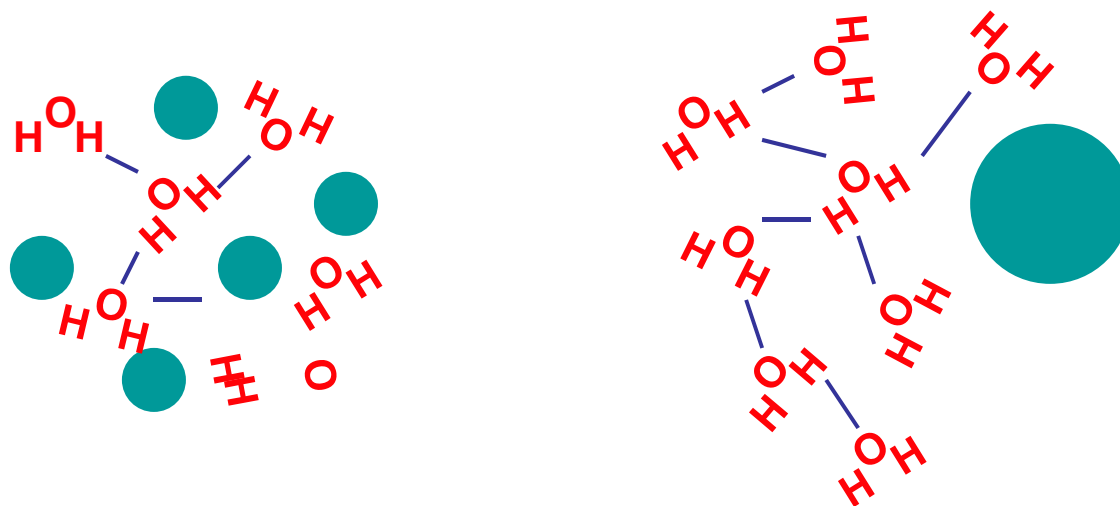
# VII- Thermodynamique 2

## 1. Entropie et enthalpie libre

### Exemple: effet hydrophobe

*gouttelettes d'huile dans l'eau*

La structure de l'eau liquide fait intervenir des liaisons hydrogène entre molécules, le nombre de configurations de ces liaisons est très grand, si on disperse plusieurs gouttelettes d'huile dans l'eau elles vont casser les possibilités de faire des liaisons H, donc le nombre de configuration sera plus petit, il vaut mieux avoir une seule goutte d'huile



# VII- Thermodynamique 2

## 1. Entropie et enthalpie libre

### Enthalpie libre

En général dans les réactions spontanées enthalpie H diminue, n'est pas toujours le cas et il faut aussi considérer l'entropie S

La spontanéité est favorisée si on minimise H et on maximise S en même temps ou encore minimisation de H et de -S

**Enthalpie libre (ou enthalpie de Gibbs)**

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

Si  $T_{\text{finale}} = T_{\text{initiale}}$  alors  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Remarque:

l'enthalpie libre est parfois aussi appelée « énergie libre de Gibbs » ou de façon simplificatrice « énergie libre »

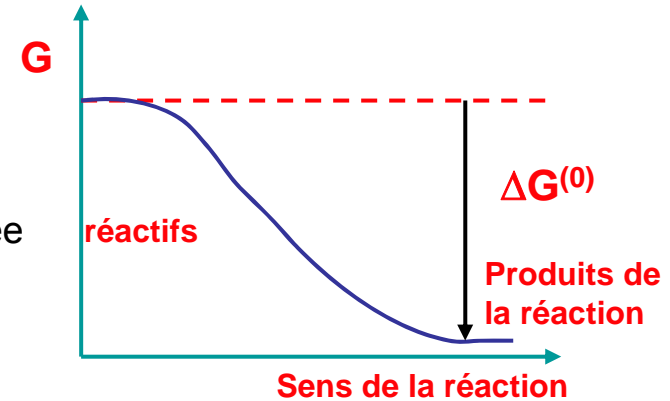


# VII- Thermodynamique 2

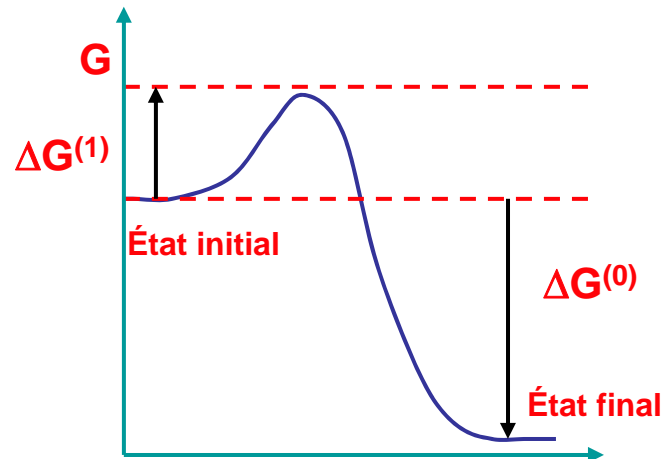
## 1. Entropie et enthalpie libre

Différents cas de réactions chimiques

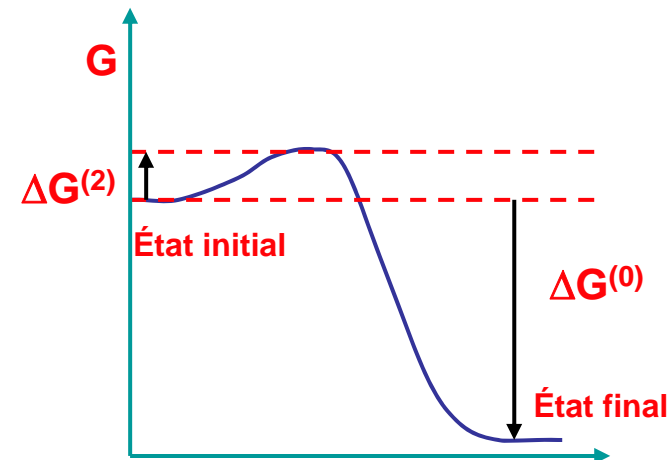
Variation  $\Delta G^{(0)} < 0$ : réaction spontanée



Variation  $\Delta G^{(0)} < 0$  mais barrière d'énergie  
 $\Delta G^{(1)}$ : énergie d'activation



Rôle d'un catalyseur: abaisser la barrière d'énergie



Ces notions sont très importantes pour comprendre les évolutions de toutes les réactions enzymatiques et seront revues avec des exemples dans le cours de M. Toussaint

# VII- Thermodynamique 2

## 2. Les changements de phase

### Les divers états de la matière

*Solide et liquide*: état condensé, pratiquement incompressible  
*Gaz*: état raréfié

*Solide*: molécules localisées  
*Liquide et gaz*: possibilité de déplacer les molécules (état fluide)

*Compétition entre*:  
*forces intermoléculaires* (ordre) et *agitation thermique* (mouvement)

*Solide*: ordre global  
*Liquide*: ordre local, pas d'ordre global  
*Gaz*: désordonné

# VII- Thermodynamique 2

## 2. Les changements de phase

Les différents états de la matière:

*Basse température*: molécules localisées, vibrations autour de la position d'équilibre (état solide),

*Température augmente*: amplitude des mouvements augmente, les molécules ne reviennent plus à la position d'équilibre: état liquide

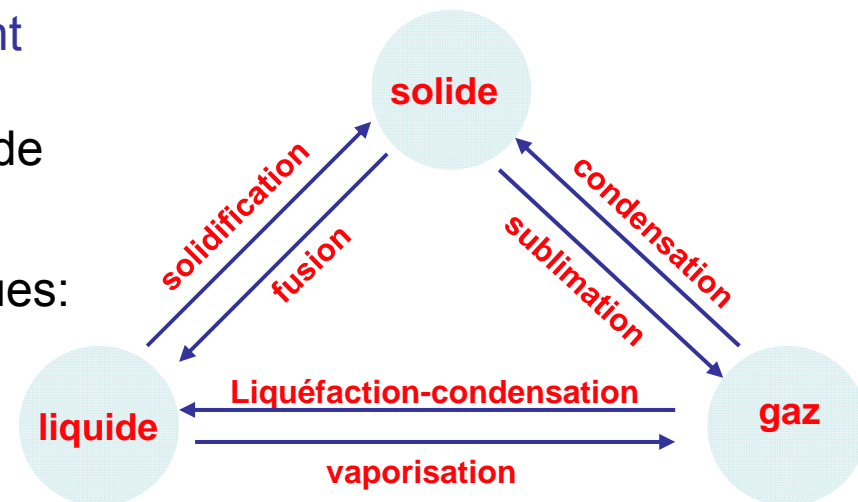
Puis, les molécules deviennent quasi-indépendantes: état gazeux

Les changements de phase permettent de passer d'un état à un autre se font à *température cte*, dépendent de la *pression*

En général pour les masses volumiques:

$$\rho_{\text{solide}} > \rho_{\text{liquide}} > \rho_{\text{gaz}}$$

exception pour l'eau  $\rho_{\text{glace}} < \rho_{\text{eau}}$



Remarque: « phase » et « état » de la matière sont des notions très similaires

# VII- Thermodynamique 2

## 2. Les changements de phase

### Diagramme de phase (p, T)

Diagramme (p, T) au point triple  
co-existence des 3 phases

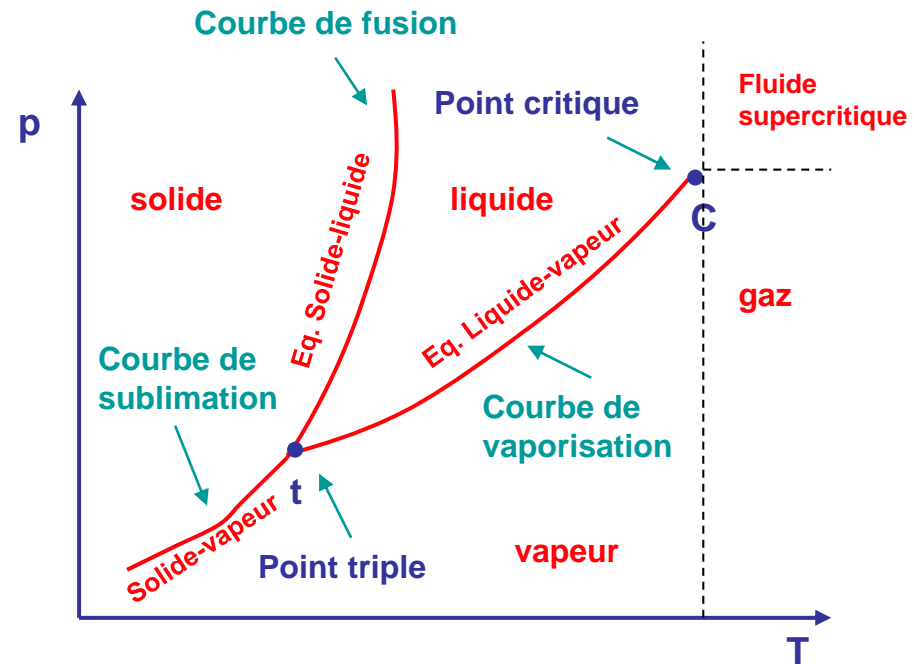
Exemple: eau  $p_t = 4,58 \text{ mm Hg}$ ,  $T_t = 0,010^\circ\text{C}$ ;

$\text{CO}_2$ :  $p_t = 5,1 \text{ atm}$ ,  $T_t = -56,6^\circ\text{C}$

Équilibre solide-liquide: courbe illimitée

Équilibre liquide-vapeur: courbe limitée au  
point critique:  $T_c$

Exemple: eau  $T_c = 647 \text{ K}$ ,  $p_c = 223 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $\text{CO}_2$   
 $T_c = 304 \text{ K}$ ,  $p_c = 74 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ; Hg  $T_c = 1900 \text{ K}$ ,  $p_c =$   
 $3600 \cdot 10^5 \text{ Pa}$



**Remarques** : Les fluides supercritiques sont caractérisés par des densités et des viscosités qui sont intermédiaires entre celles des états gazeux et liquides.

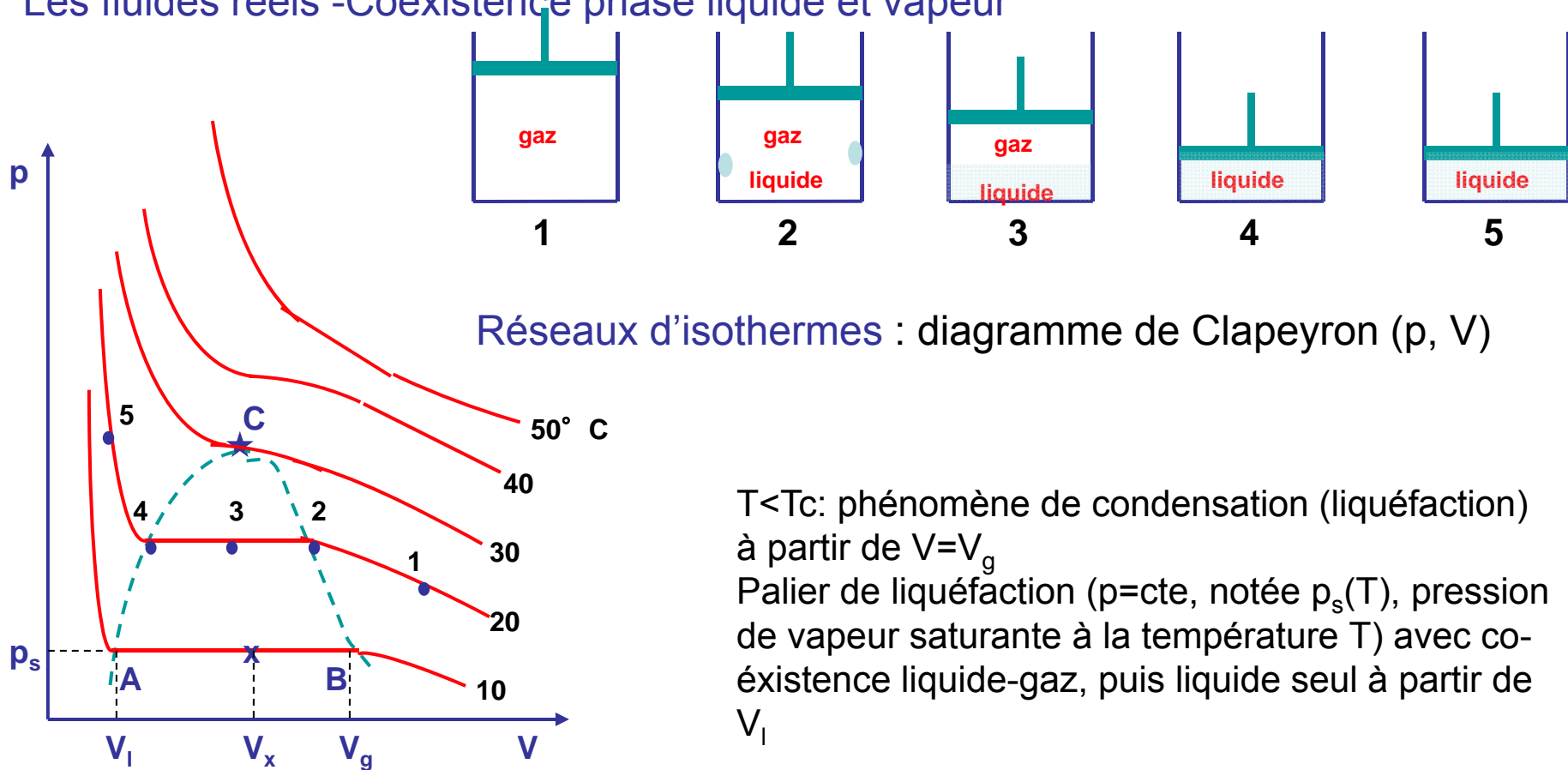
Exemple :  $\text{CO}_2$ ,  $T_c = 31^\circ \text{C}$ , a des propriétés inertes, une faible toxicité et une faible réactivité. Dans la phase de fluide supercritique,  $\text{CO}_2$  permet de dissoudre des composés hydrophobes et donc est utilisé dans l'industrie agro-alimentaire ou la parfumerie pour extraire les arômes des plantes ou pour décaféiner le café.

# VII- Thermodynamique 2

## 2. Les changements de phase

Diagramme de phase (p, V)

Les fluides réels -Coexistence phase liquide et vapeur



Réseaux d'isothermes : diagramme de Clapeyron (p, V)

$T < T_c$ : phénomène de condensation (liquéfaction)  
à partir de  $V = V_g$   
Palier de liquéfaction ( $p = \text{cte}$ , notée  $p_s(T)$ , pression  
de vapeur saturante à la température  $T$ ) avec co-  
existence liquide-gaz, puis liquide seul à partir de  
 $V_l$

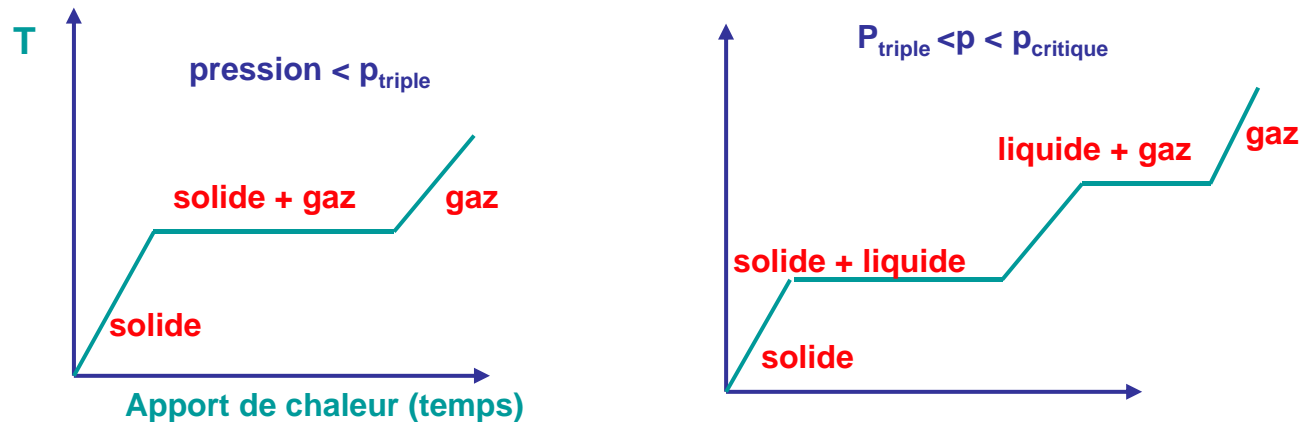
# VII- Thermodynamique 2

## 2. Les changements de phase

Chaleur spécifique, chaleur latente

Corps pur, masse  $m$ , maintenu à pression cte

Apport régulier de chaleur (calories), on suit l'évolution de la température



État monophasé: température augmente avec apport de chaleur

$$Q = m c \Delta T \quad c: \text{chaleur spécifique (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{), pour l'eau } c=4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ sous 1 atm}$$

Sur un palier: toute la chaleur apportée sert au changement de phase, température constante, énergie apportée sert à vaincre les liaisons intermoléculaires

$$Q = L m \quad L: \text{chaleur latente (J kg}^{-1}\text{)}$$

A chaque type de transformation est associée une chaleur latente (de fusion, de vaporisation ou de sublimation), eau:  $L_{\text{vap}} = 2255 \text{ kJ kg}^{-1}$  sous  $p = 1 \text{ atm}$

# VII- Thermodynamique 2

## 3. Tension superficielle, capillarité

### Tension superficielle

Travail nécessaire pour créer de nouvelles surfaces (dépense d'énergie):

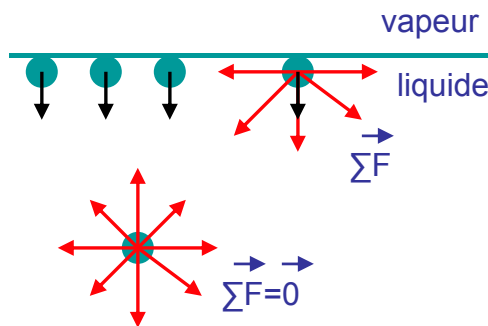
Évident pour les solides (vaincre les forces de cohésion)

liquides, tendance à adopter la géométrie avec surface minimale (brouillard, sphère en apesanteur)

Interface liquide-vapeur → →

molécule à l'intérieur:  $\sum \vec{F} = \vec{0}$  en moyenne

molécule en surface:  $\vec{F}$  vers l'intérieur perpendiculaire à la surface



Nécessité de fournir un travail pour amener de nouvelles molécules en surface

Pour la surface de  $\Delta S$ , fournir l'énergie  $\Delta W = \gamma \Delta S$

$\gamma$  tension superficielle, grandeur  $>0$ ,  $J/m^2$

Liquide avec surface libre  $S$ : énergie superficielle  $E_s = \gamma S$

# VII- Thermodynamique 2

## 3. Tension superficielle, capillarité

### Tension superficielle

$\gamma$  est une mesure de cohésion du liquide,  
énergie par unité de surface: force par unité de longueur

*exemples à l'interface liquide-vapeur (peu modifié en présence d'air), dépend de T*  
eau (20°C) = 0,0727 N/m, eau (50°C) = 0,0679 N/m, éthanol (20°C) = 0,0227 N/m  
sang (37°C) = 0,058 N/m, plasma sanguin (37°C) = 0,073 N/m



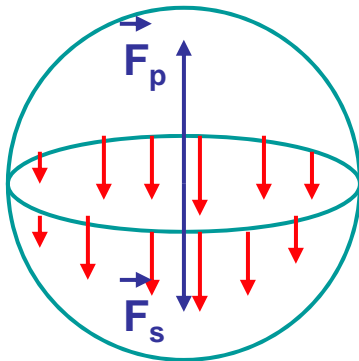
# VII- Thermodynamique 2

## 3. Tension superficielle, capillarité

*Exemples*      goutte liquide

S'obtient en considérant la goutte comme formée de 2 hémisphères, la résultante des forces de tension superficielle qui s'exerce sur un grand cercle est:  $F = \gamma \cdot 2\pi r$ , il en résulte une surpression  $\Delta p = F/S$  avec  $S = \pi r^2$

$$\Delta p = p_{int} - p_{ext} = \frac{2\gamma}{r}$$



Pour chaque hémisphère, équilibre entre  $F_s$  force due à la tension superficielle, et  $F_p$  force due à la surpression

*Remarque: la surpression ne dépend que du rayon et de  $\gamma$  (idem bulle air dans eau et gouttelette de brouillard dans l'air)*

# VII- Thermodynamique 2

## 3. Tension superficielle, capillarité

Exemples      goutte liquide

Interface air/eau:  $\gamma \sim 0,073 \text{ N/m}$  à  $20^\circ\text{C}$

$R = 1 \mu\text{m}$  ,  $\Delta p = 1,46 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ( $>$  pression atmosphérique)

$R = 1 \text{ mm}$  ,  $\Delta p = 1,46 \cdot 10^2 \text{ Pa}$

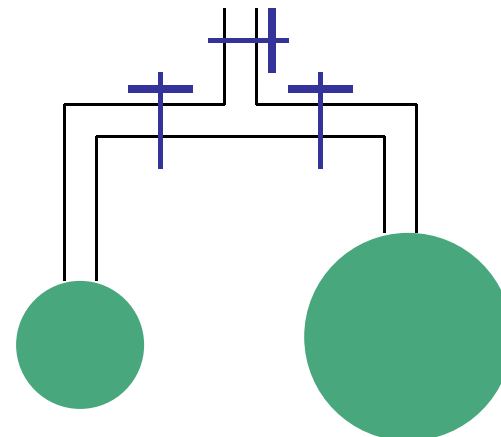
$R = 1 \text{ cm}$  ,  $\Delta p = 14,6 \text{ Pa}$

bulle sphérique      double lame liquide, d'où:  $\Delta p = p_{int} - p_{ext} = \frac{4\gamma}{r}$

2 bulles reliées:

Évolution si on les relie?

Suppression dans petite bulle plus grande,  
donc la petite se vide dans la grande

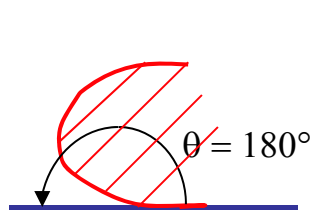


# VII- Thermodynamique 2

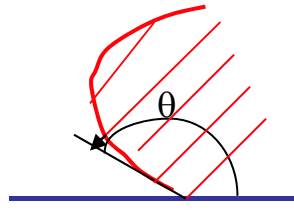
## 3. Tension superficielle, capillarité

### Capillarité

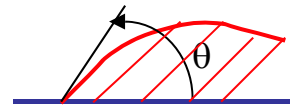
Contact liquide-solide dépend du mouillement, mesuré par l'angle  $\theta$



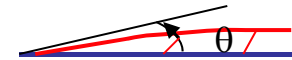
Mouillement nul



Mouillement mauvais



Bon mouillement



Mouillement presque parfait

### Exemples

Mouillement presque parfait: Eau pure sur du verre propre

Mouillement intermédiaire: Eau pure sur du verre en présence d'impuretés

Mouillement presque nul: mercure sur verre

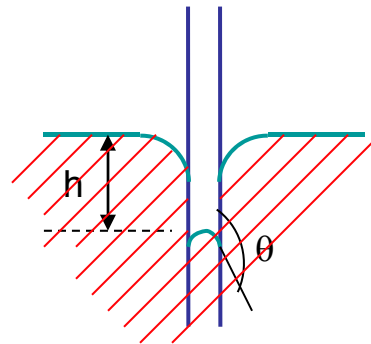
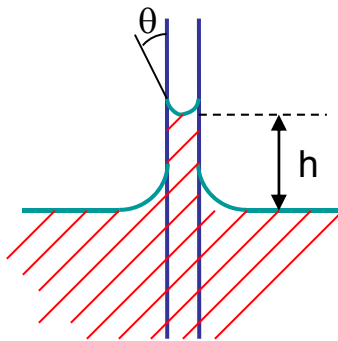
Agents mouillants: substances qui rajoutées au liquide augmentent le mouillement, par exemple un détergent (produit vaisselle) rajouté à l'eau

# VII- Thermodynamique 2

## 3. Tension superficielle, capillarité

### Ascension capillaire

Tube de petit diamètre plongé dans un liquide



Force capillaire = poids colonne  
 $2\pi r \gamma \cos \theta = \rho \pi r^2 h g$

D'où la loi de Jurin:  $h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$

Valable pour  $h > 0$  ( $0 < \theta < 90^\circ$ ) ou  $h < 0$  ( $90 < \theta < 180^\circ$ )

# VII- Thermodynamique 2

## 3. Tension superficielle, capillarité

Exemple de l'insecte qui marche sur l'eau



Les pattes de l'insecte s'appuient sur la surface de l'eau en créant une dépression. Au niveau de ces dépressions, un équilibre entre 2 forces s'établit: la force de pesanteur s'équilibre avec la force de capillarité qui dépend du liquide.

L'ajout de quelques gouttes de détergent dans l'eau modifie la tension superficielle donc la force de capillarité, et l'équilibre sera rompu (l'insecte coule).

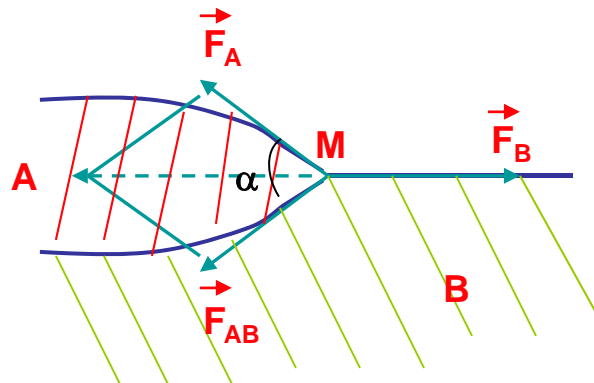
# VII- Thermodynamique 2

## 3. Tension superficielle, capillarité

### Interface entre deux liquides

Tension interfaciale d'autant plus grande que les liquides sont peu miscibles

*Application:* étalement d'un liquide A sur liquide B



$$\vec{F}_A + \vec{F}_B + \vec{F}_{AB} = \vec{0} \quad \text{A reste en goutte sur B}$$

$$|\vec{F}_B| > |\vec{F}_A + \vec{F}_{AB}| \quad \text{A s'étale sur B}$$

# VII- Thermodynamique 2

## Résumé des notions importantes

Deuxième principe de la thermodynamique, notion et définition d'entropie

Fonction enthalpie libre, expression de  $\Delta G$  pour une réaction à T cte, notion d'énergie d'activation

Changements d'états et changements de phase

Diagramme de Clapeyron : savoir interpréter le suivi d'une isotherme

Notion de tension superficielle et capillarité

# Exercices

## Exercice 1

Quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour transformer, sous la pression atmosphérique normale, une masse  $m$  ( $m=1$  kg) de glace à  $-10^{\circ}\text{C}$  en vapeur surchauffée à  $110^{\circ}\text{C}$  ? Si l'apport de chaleur se fait régulièrement, et si on néglige les pertes, esquisser l'allure de la variation de température de ce système en fonction du temps.

On donne  $c_{\text{glace}} = 2,1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $c_{\text{vapeur}} = 2,0 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $L_f = 334 \text{ kJ/kg}$ ,  $L_v = 2255 \text{ kJ/kg}$

## Exercice 2

A la température de  $-10^{\circ}\text{C}$ , la pression de vapeur de la glace est  $P_s = 1,95 \text{ mm Hg}$ . Par une journée froide et par beau temps sec, la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air peut être inférieure à cette valeur. Que se passe-t-il alors pour la neige qui recouvre le sol ?

## Exercice 3

Refaire de façon plus détaillée la démonstration de la loi de Jurin dans le cas où  $0^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$ , en explicitant les forces appliquées et en les représentant sur un schéma.

## Exercice 4

Pourquoi un jet d'eau qui s'écoule d'un robinet a un diamètre  $d$  qui diminue au cours de la chute? Pour quelle valeur de  $d$  le jet cylindrique se fragmentera-t-il en gouttelettes de diamètre  $D$  pour abaisser son énergie de surface?



# 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.