

Thermodynamique appliquée MU4BM118 S1

Machine thermique Permet de transformer l'énergie thermique en énergie mécanique

Catherine Vénien-Bryan catherine.venien-bryan@upmc.fr

Notions que nous aborderons pendant ce cours

- 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, transformation loi de conservation, notion de fonction d'état, énergie interne U
- Capacité calorifique
- Fonction enthalpie, $\Delta H = Q$ si pression constante
- Deuxiéme principe de la thermodynamique. Spontanéité d'une réaction Enthropie
- Enthalpie libre, enthalpie de Gibbs

Introduction

• Qu'est-ce que la thermodynamique?

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 (premier principe)
- 6. entropie et enthalpie libre (deuxième principe)

Introduction

- Le 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 les lois des gaz parfaits sont applicables
- La notion de pression osmotique est à la base de l'équilibre entre les cellules et leur environnement extérieure
- Importance au niveau du sang, ensemble de molécules dans le plasma sanguin qui contribuent à maintenir la pression osmotique nécessaire
- Si l'équilibre est rompue alors les globules rouges éclatent par exemple, si la concentration en NaCl est insuffisante

1. Généralités sur la matiére

- •Différents états de la matière au niveau macroscopique: solide liquide gaz
- •Différentes échelles de description: Macroscopique - Molécules - Atomes -
- •Différentes approches: Thermodynamique, Physique atomique et moléculaire, Physique nucléaire

Généralités

• <u>Le système thermodynamique</u> est un corps ou un ensemble de corps limité dans l'espace Il est délimité par des frontières. Le but de la thermodynamique est d'étudier ce système.

• Système fermé ou ouvert

Un système est dit fermé s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système est ouvert s'il échange de la matière avec l'extérieur

Les parois d'un système

Déformable: permet l'échange d'un travail Diatherme: permet l'échange de chaleur Adiabatique : thermiquement isolante Perméable: permet l'échange de matières

Système	Parois	Echanges	Exemple
ouvert	perméable	matière	
	diatherme	chaleur	une cellule vivante
	déformable	travail	
fermé	imperméable		
	diatherme	chaleur	un ballon de football
	déformable	travail	
isolé	imperméable		
	et adiabatique	aucun échange	un Dewar scellé
	et indéformable		

Etat d'équilibre d'un système

On va considérer un système complexe, qui 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 atm = 1013 mbar = 760 torr

Etat 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:

 $p_1 = p_2$ équilibre mécanique

 $T_1 = T_2$ équilibre thermique

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

$$V = V_1 + V_2$$

Ce qui n'est pas le cas pour les variables intensives

<u>Le gaz parfait</u> est un gaz idéal dans lequel on considère que les molécules sont ponctuelles et sans interaction 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 = cte (isotherme) donc p V = cte

Gay-Lussac, Charles (~1800):

p = cte (isobare) donc V/T = cte

V = cte (isochore) donc p/T = cte

V=volume, T = température Kelvin

D'ou l'équation d'état:

$$\frac{pV}{T} = Cte$$

si on considère un système avec deux états d'équilibre

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Avogadro (~ 1810) a fait des études sur plusieurs gaz, à p et T données, même volume par mole, quelque soit le gaz

1 mole: $N_A = 6.02 \ 10^{23} \ molécules$ (nombre d'Avogadro)

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

Dans les « conditions normales », p=p0 =1 atm =101325 Pa, T= T0 =273,15 K =0°C

 $V_M = V_{M0} = 22.41 L = 22.41 10^{-3} m3 d'où R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}$ constante universelle des gaz parfaits

Pour n moles: **p V = n RT**

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

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.381 \ 10^{-23} JK^{-1}$$
 k = constante de boltzmann

on a deux façons d'écrire l'équation d'état pour gaz parfaits soit en fonction du nombre de moles n et on fait intervenir R soit en fonction du nombre de molécules N et on fait intervenir k

• **Application:** Pompe à vide réalise un vide de 1 picotorr (10-12 torr), température 0°C Nombre de molécules dans 1 cm³? Distance moyenne entre ces molécules?

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

Volume occupé par 1 molécule

Volume total/ nombre de molécules = $1/35000 = a^3$ a = 0.3 mm

Comparaison avec taille molécule:

Gaz d'atome, 1 atome ~0,3 nm (10⁻⁹ m), taille/distance ~10⁻⁶ Conclusion: Les Molécules sont très éloignées

Etudié par Dalton (~1670) loi des mélanges

Plusieurs gaz parfaits dans une même enceinte de volume V

$$N_i$$
 molécules du gaz « i »: $N = \sum_i Ni \longrightarrow pV(\sum_i Ni) kT$

- Si le gaz « i » tout seul dans l'enceinte $:p_iV = N_ikT$
- D'ou:

$$p = \sum pi$$

p est la pression du mélange et pi la pression partielle du gaz "i" pression qu'occuperait le gaz "i" si il occupait a lui tout seul le volume V

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

$$p_i/p = N_i/N$$
 d'où $p_{azote} = 0.79$ atm, $p_{oxygene} = 0.209$ atm, $p_{CO2} = 0.0003$ atm

Profondeur de plongée possible?

$$p_{CO_2}=0,02=p imesrac{N_i}{N}~donc~p=0,02rac{N}{N_i}$$

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

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

on gagne 1 atm par 10 m de profondeur: profondeur théorique: (66-1) x 10 = 650 m

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

Autre contrainte:maintenir p_{oxygène} < 2 atm

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

Pression Osmotique Diffusion à travers la 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

On va définir la pression osmotique p de façon analogue à la pression des gaz parfaits :

$\pi V = nRT \pi$ pression osmotique loi de van't Hoff π =CRT

V = Volume

n = nombre de mole de soluté dans la solution

C = n/V concentration molaire

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 diapositive suivante)

Pression Osmotique Diffusion à travers la 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_{Na}=23, m_{Cl}=35,5, masse d'1 mole de NaCl = 58,5) ( nombre de molécule de NaCl par L: 0,15 x 6,02 10^{23}) Osmolarité: nombre d'osmoles par L : [Na+] + [Cl-] = 0,30 mole/L
```

1 mole de Na_2SO_4 (m_{Na} =23, m_S =32, m_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<sub>3</sub>COOH degré de dissociation de 0,1
0,9 moles non dissociées et 0,1 moles qui se dissocient en
0,1 moles de H<sup>+</sup> et 0,1 moles de CH3COO<sup>-</sup>
d'où le nombre d'osmoles est 0,9+0,1+0,1 = 1,1 osmoles
```

Pression Osmotique Diffusion à travers la membrane

Parois semi-perméables:

Passage du solvant, mais pas du soluté

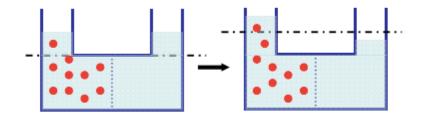
À l'équilibre:

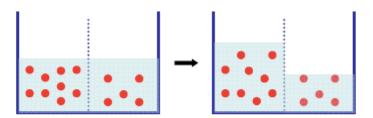
Flux de molécules de solvant est le même dans les 2 sens

Pression due au solvant est la même des 2 cotés

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

Pour réaliser l'équilibre: passage de solvant du coté de plus faible concentration vers le coté de plus forte concentration





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

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

<u>Cette énergie interne U</u> va pouvoir être modifiée par une action du milieu externe cela peut être un travail W exercé par un piston qui comprime le gaz, ou une chaleur Q fournit par une source de chaleur.

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:

$$\Delta U = W + Q$$

Ce premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie Lavoisier: Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme

Ī

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 sont des énergies, unités en joule On peut aussi tuiliser les calories: 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:

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

Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

Application de ce premier principe

Calcul de l'énergie interne perdue par une personne de 65 kg qui fait du vélo pendant 3h sachant que la production de chaleur par le métabolisme est 7 W kg⁻¹

 $\Delta U = 7 \times (3x3600) \times 65 J = 4900 kJ$

que représente 4900 kJ en perte de poids ?

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

perte de masse: 4900/39 = 125 g , pas beaucoup :(

À comparer DU avec apport calorifique journalier: 2500 kcal

2500 kcal = 2500 x 4.18 kJ > 4900 kJ

L'apport calorifique journalier est bien plus grand que les 4900 kJ perdu en faisant de la bicyclette. On peut donc contrôler sa perte de poids en mangeant moins (alimentation) qu'en faisant de la bicyclette.

Capacité calorifique (c appelé aussi chaleur spécifique ou chaleur massique)

c capacité calorifique est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'unité de masse d'une substance de 1°C S'exprime en J kg⁻¹ K⁻¹ (ou cal g⁻¹ K⁻¹)

$$Q = m c \Delta T$$

Q: variation de chaleur

c chaleur spécifique définition de la calorie vu précédemment quantité de chaleur pour élever 1g d'eau de 1 degré.

passage de 1 kg d'eau liquide de 0°C à 100°C: Q= 10³ x 4,18 x 100 = 418 kJ

Pour les gaz: l'apport de chaleur n'est pas le même si on travaille à pression constante ou à volume constant On va considérer deux chaleurs spécifiques différentes: c_p lorsque l'on travaille à volume constante et c_v lorsque l'on travaille à volume constant:

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

$$c_p = 1,006 \ 103 \ J \ kg^{-1} \ K^{-1}$$

 $c_v = 0,720 \ 103 \ J \ kg^{-1} \ K^{-1}$

on peut aussi définir <u>la capacité calorifique molaire</u> c'est la chaleur spécifique pour une masse égale à la masse molaire $Cp = M c_p$ $C_V = M c_V$ en J mole⁻¹ K⁻¹

M: Masse molaire

Remarque: pour un liquide qui est presque toujours incompressible, cp ~ cv

Premier principe

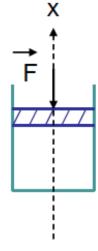
$$\Delta U = W + Q$$

Cas du travail lié à une force de pression

$$dW = \overrightarrow{F} \cdot dx$$

dans le cas ici,

$$dW = -F \ dx = -rac{F}{S} \ S \ dx \ donc \ dW = -p \ dV$$
 $--> W = -\int_{V_i}^{V_f} p \ dV$



alors
$$W = -p(V_f - V_i)$$

La fonction U peut s'écrire
$$dU = \delta W + \delta Q = -p dV + \delta Q$$

Fonction enthalpie

$$H = U + pV$$

H fonction d'état

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

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

$$Q = \Delta H$$
 (p = cte)

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 (∆H = -68 kcal, pour 1 mole à T=25°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

$$Q = \Delta H \quad (p = cte)$$

$$H_2 + 1/2 O_2 25^{\circ}C$$

$$H_2O \text{ liq } 100^{\circ}C$$

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

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

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

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

$$\Delta H_4 = -\Delta H_{\text{recherch\'e}}$$

$$\Delta H_5 = (n C \Delta T) \text{ hydrog\`ene} + (n C \Delta T) \text{ oxyg\`ene}, C \text{ pour gaz parfait} = 7R/2$$

$$= -(1 \times 7 \times 8,314/2 \times 75)/4,18 - (0,5 \times 7 \times 8,314/2 \times 75)/4,18 = -780 \text{ cal}$$

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

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

Nous allons nous intéresser à la notion de **spontanéité** et va nous amènera a définir l'enthropie et l'énergie libre et le deuxième principe de la thermodynamique

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.

Nous passerons en revue quelques exemples biochimiques

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 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.

Eau chaude + eau froide → eau tiède inverse impossible

Freinage d'une roue -> 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 (T1) pour la transmettre à la source chaude (T2>T1)

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 Δ S >0

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

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

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.

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

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

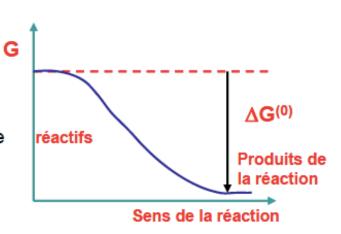
Si
$$T_{finale} = T_{initiale}$$
 alors $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Remarque:

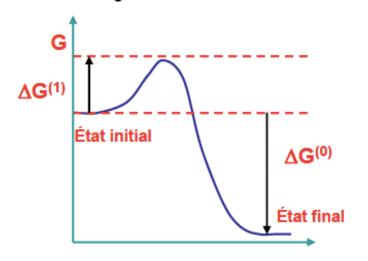
l'enthalpie libre est parfois aussi appelée « énergie libre de Gibbs » ou de façon simplificatrice « énergie libre »

Différents cas de réactions chimiques

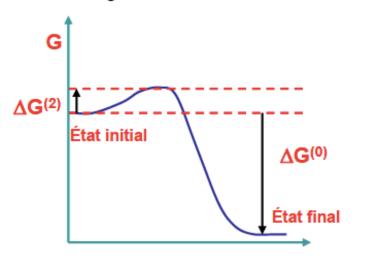
Variation ∆G⁽⁰⁾ <0: réaction spontanée



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



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



Enthalpie standard de formation

réactions endothermique et exothermiques

Réactions de formation du méthane

C (s) + H2(g) ---> CH4 + 74 kJoules de chaleur

réaction exothermique $\Delta H = Q = -74 \text{ kJoules}$

La réaction va se faire spontanément

Formule chimique	Enthalpie standard de formation
	$\Delta \mathrm{H}^{0}\mathrm{f}$
H2 hygdrogène	0
CH4 méthane	-74.9
C2H6 ethane	-83.7
C2H2 acethylene	226.8
C3H8 propane	-104.6
C4H10 n-butane	-125.5
C5H12 n-pentane	-146.9

Réaction de formation du NH3:

N2 + 3H2 ---> 2NH3 + 95.4 Kjoules réaction exothermique

Réaction de décomposition du NH3 2NH3 + 95.4 KJoules ---> N2 + 3H2 réaction endothermique

La loi de HESS

 $\Delta H^0 r = \Sigma \Delta H^0 f$ produits - $\Sigma \Delta H^0 f$ réactifs

Quelle est la l'enthalpie de la reaction chimique suivante:

4 NH3 (g) + 5 O2 (g) ---> 4 NO (g) + 6 H2O (l)

Spontanéité d'une réaction chimique, Energie de Gibbs enthalpie libre

A + B = C + énergie
$$\Delta H < 0$$

A + B + énergie = C $\Delta H > 0$

L'énergie peut etre apportée par l'opérateur ou être présente dans le systeme sous forme de température



 $Si\Delta H < 0$ Favorable et $\Delta S > 0$ Favorable A priori cette réaction sera spontanée



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

ΔH < 0 Favorable ΔS< 0 Defavorable
Dans quel sens ira cette réaction?
Cela dépend de la temperature
Quand la température est haute l'entropie qui domine
Quand la température est faible c'est l'enthalpie
qui domine

Energie de GIBBS, enthalpie libre, permet de dire si une réaction est spontanée , si ΔG < 0 On aura une reaction spontanée

Energie de Gibbs Applications

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

Unités
ΔH= kJ/mole
ΔS Joule/Kelvin x mole
T kelvin

Calculer ΔG lors de la Combustion du méthane et en déduire si la réaction sera spontanée?

$$CH_4(g) + 2O_2(g) ---> CO_2(g) + 2H_2O(I)$$