

Thermodynamique COURS2 MU4BM118

1. Titre Nous allons aborder la thermodynamique et énoncer les deux principes de la thermodynamique

INTRO:

La thermodynamique consiste à décrire les systèmes complexes (la matière) à un niveau macroscopique, nous allons voir des notions telles que les gaz parfaits, la pression osmotique, et nous allons nous intéresser à l'énergie interne des systèmes.

2. PLAN DU 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, notion de fonction d'état, énergie interne U

Capacité calorifique

Fonction enthalpie, $DH = Q$ si pression constante

Définition d'une transformation adiabatique

3. **Introduction 1** Finalité de ce cours sur la thermodynamique

La matière est constituée d'un nombre de constituants élémentaires très grands, il est impossible de tenir compte de tous ces constituants, donc il faut utiliser un moyen pour décrire cette matière de façon macroscopique, c'est le rôle de la thermodynamique. Il va falloir définir des grandeurs et des lois qui permettent de décrire les phénomènes tout en étant efficace.

PLAN

Généralités

Etat d'équilibre d'un système

Le gaz parfait

Pression osmotique

1er principe: Transformation et lois de conservation

Entropie et enthalpie libre deuxième principe

4. **Introduction 2** Exemples d'applications

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 rompu alors les globules rouges éclatent par exemple si la concentration en NaCl est insuffisante

5. Nous allons **énumérer quelques généralité sur la matière**, il y a différents états niveau macroscopique: Solide, Liquide, Gaz, il y a aussi des états condensés un état incompressible (cas des solides et certains liquides) il y a aussi un état fluide, (cas des liquides et certains gaz)

On aura différentes échelles de description

Au niveau Macroscopique, au niveau des molécules, des atomes et des particules élémentaires. Lorsque l'on s'intéressera à la matière au niveau macroscopique on aura un grand nombre d'atomes ou de molécules qui va être traité par une approche thermodynamique, lorsque l'on s'intéressera au niveau des molécules et des atomes, on abordera cette matière sous l'angle de

la physique atomique et moléculaire et lorsque l'on abordera particules élémentaires cela sera de la physique nucléaire.

6. **Généralités systèmes** milieu ouvert fermé..

7. **-Etat d'équilibre**

On va considérer un système complexe, qui est un corps ou un ensemble de corps limité dans l'espace.

Si on veut décrire tous les atomes de ce système complexe d'une façon microscopique, on aura un nombre de paramètres bien trop grand et complexe.

On va limiter le nombre de paramètres et va faire une description macroscopique

Dans cette **description macroscopique**, on va définir des

variables extensives du système :masse (m) volume (v)

variables intensives du système pression (p) température (T)

Vous connaissez les 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 deHg)

$$1\text{ torr} - 1\text{mm de Hg} = 1.3 \cdot 10^2\text{ Pa}$$

l'atmosphère

$$1\text{ atm} = 1013\text{ mbar} = 760\text{ torr}$$

très souvent d'autres unités sont utilisées : on mesurait la pression avec des colonnes de mercure

8. **Etat d'équilibre**

On va s'intéresser à un système à l'équilibre thermodynamique et pour ce système à l'équilibre , les variables macroscopiques ont des valeurs bien définies et n'évoluent pas dans le temps.

Ces variables ne sont pas indépendantes entre elles mais sont reliées par une équation d'état c'est à dire que la pression, le volume et la température seront reliées entre eux par une fonction

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

p, V T

Deux systèmes en équilibre entre eux vont avoir les mêmes variables intensives par exemple la même pression c'est un équilibre mécanique ou bien la même température, c'est un équilibre thermique

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

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

Si on réunit les 2 systèmes en équilibre , les variables extensives s'ajoutent:

le volume du système totale est donc $V = V_1 + V_2$ et la masse du système totale serait $M=M_1 + M_2$

9. **gaz parfait**

On va définir un système un peu particulier, le gaz parfait

Le gaz parfait est un gaz idéal dans lequel on considère que les molécules sont ponctuelles, petites et sans interaction entre elles. Le gaz idéal existe par exemple cela peut être un gaz réel à basse pression (faible densité moléculaire, petit nombre de molécules) proche du gaz parfait.

De tels gaz ont été étudiés depuis longtemps par exemple par Mariotte et Boyle au 17ème siècle (environ ~1670)

Une quantité donnée d'un gaz donné, ils ont fait des études à température constante et ils ont montré que le produit $pV = C_t$

T= cte (isotherme)

$$pV=cte$$

Plus tard Gay-Lussac , Charles (env. 1800) ont fait des études à pression constante :)études isobares) et aussi à volume constant (isochore)

À pression cte le rapport $V/T = cte$

À volume constant le rapport $p/T = cte$

Remarque sur les notations : en général on note V = volume T= température absolue en Kelvin

À partir de ces différentes études , on a pu définir une équation d'état pour les gaz parfaits

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

si on considère un système avec deux états d'équilibre

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

10. Le gaz parfait

Par la suite Avogadro (env 1810) a fait des études sur plusieurs gaz à pression et température donnée et il a montré qu'une mole occupait toujours le même volume. Cela lui a permis de définir ce qui était une mole qui correspond à $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ molécules (nombre d'Avogadro)

le volume occupé par cette mole est donnée par la formule:

$$V_M \text{ donné par } \frac{p V_M}{T} = R$$

dans les "conditions normales" c'est à dire à pression $p = p_0 = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$, $T = T_0 = 273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$

le volume d'une mole

$V_M = V_{M0} = 22.41 \text{ L} = 22.41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ d'ou la valeur numérique de la constante **$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$**

C'est la constante universelle des gaz parfaits

Pour n moles: le volume va être n fois plus grand donc le produit PV sera : **$pV = nRT$**

donc n moles correspond aussi N molécule $N = nN_A$

On peut aussi exprimer l'équation des gaz parfait en fonction du nombre de molécules et on écrira

$pV = NkT$

ou on introduit la constante k qui est relié à R par l'équation ci-dessous

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}, \text{ } k \text{ constante de Boltzmann}$$

Cette constante vaut $1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ et c'est la cte de Boltzman

on a deux façons d'écrire l'équation d'état pour les 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

11. les gaz parfaits applications

On peut faire une application

on a une pompe à vide qui réalise un vide de 1 picotorr (10^{-12} torr) à une température de 0°C .

Nombre de molécules dans 1 cm^3 ? Distance moyenne entre ces molécules?

On considère que l'on a un gaz parfait; on écrit l'équation pour le gaz parfait : $pV = NkT$

pression en pascal ($1 \text{ torr} = 1 \text{ mm de Hg} = 1.3 \cdot 10^2 \text{ Pa}$) volume $\text{m}^3 \cdot 10^{-6}$ car cm^3

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

Le volume occupé par une molécule:

Volume total/ nombre de molécules = $1/35000 = a^3$ on considère que c'est un volume d'arrête $a = 0,3 \text{ nm}$

Comparaison avec taille molécule la taille d'un atome est

Gaz d'atome: 1 atome environ 0.3 nm (10^{-9} m) taille/distance = 10^{-6}

Les molécules sont très éloignées cela justifie que l'on considère comme un gaz parfait

12. Gaz parfait- Loi des mélanges

On peut s'intéresser à des mélanges de gaz parfaits, étudié par Dalton (env 1670), il a considéré plusieurs gaz parfaits dans une même enceinte de volume V

N_i molécules de gaz "i" Le nombre de molécules N c'est la somme des molécules de chacun des gaz le composant.

Pour l'ensemble des gaz on a la relation des gaz parfait :

$$N = \sum_i N_i \longrightarrow pV(\sum_i N_i) kT$$

Si avait le gaz tout seul dans l'enceinte on pourrait écrire pour ce seul gaz la relation des gaz parfaits :

$$\text{Gaz "i" seul dans l'enceinte: } p_i V = N_i kT$$

Et on voit que l'on peut relier la pression p à la somme des pressions p_i de chacun des gaz.

$$\text{D'où } p = \sum p_i$$

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

13. Application pression partielle des constituants de l'air à pression atmosphérique

On peut considérer l'air à pression atmosphérique et s'intéresser aux pressions partielles des différents constituants de l'air

L'air est constitué principalement d'azote, d'oxygène et de gaz carbonique dioxyde de carbone

Air: 79% azote 20.9% oxygène 0.03% CO_2 il y a d'autres gaz mais qui sont en quantité négligeable

On va considérer que l'air est un gaz parfait et on va écrire $pV = NkT$

et par définition, la pression partielle de chacun des composants: $p_i V = N_i kT$ (pression qu'aurait le gaz s'il occupait le volume V)

On peut faire le rapport des deux relations si on fait ce rapport on trouve $p/p_i = N/N_i$

On retrouve le ratio des différents constituants donc la pression d'azote est 0.79x de la pression de l'air, la pression atmosphérique.

d'où $p_{\text{azote}} = 0.79 \text{ atm}$, pression partielle de l'O $p_{\text{oxygène}} = 0.209 \text{ atm}$ et pression partielle de CO_2 est : $p_{\text{CO}_2} = 0.0003 \text{ atm}$

A partir de là peut-on estimer la profondeur de plongée possible pour un homme?

Sachant que la pression va augmenter et que les pressions partielles vont augmenter lorsque l'on descend en profondeur

On peut s'intéresser dans un premier temps au CO_2 . On sait que l'organisme tolère jusqu'à 0.02 atm de CO_2 c'est à dire: Le ratio N_i/N ne varie pas on en déduit la pression

$$p_{\text{CO}_2} = p \frac{N_i}{N} \text{ donc } p = 0.02 \frac{N}{N_i}$$

$$p = \frac{0.02}{0.03 \cdot 10^{-2}} = 66 \text{ atm}$$

66 atm que cela représente-t-il comme profondeur ? On sait que l'on gagne 1 atm lorsque l'on descend 10 mètres de profondeur

La profondeur théorique sera de $(66-1) \times 10 = 650 \text{ m}$ c'est énorme ce n'est pas la réalité (remarque concernant "66-1": à 0m: 1 atm à 10m 2atm; à 20m 3 atm.... à 650m 66 atm)

IL ne faut pas oublier les contraintes Autre contrainte pour l'organisme; il faut maintenir $p_{\text{oxygène}} < 2 \text{ atm}$

Quelles sont les conséquences on reprend la pression partielle de l'oxygène

$$p_{\text{oxygène}} = 2 = p \frac{N_i}{N} = p \cdot 0.209 \text{ donc au mieux la pression doit atteindre } p = 9.5 \text{ atm donc } h_{\text{max}} =$$

85m bcp plus réaliste

Par cet exemple vous voyez comment utiliser l'équation des gaz parfait et la pression partielle des constituants d'un gaz.

14. Pression osmotique

Nous allons aborder la notion de la pression osmotique on considère une solution diluée les molécules de solutés sont diluées en solution.

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 on fait l'approximation que cette solution ressemble à un gaz parfait

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

$$\pi V = nRT \quad \text{loi de van't Hoff} \quad \pi = cRT$$

V = Volume

n = nombre de mole de soluté dans la solution

on en déduit la loi de van't Hoff

$C = n/V$ 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)

15. Pression osmotique diffusion à travers la membrane

Calculons cette pression osmotique pour différents exemples

Molécules totalement dissociées

NaCl dans l'eau concentration 9g/l

$$\text{molarité} = \text{nombre de mole par L} = 9/58.5 \text{ (masse molaire)} = 0.15 \text{ mole/L}$$

(pour 1mole :masse atomique du Na $m_{Na} = 23$ $m_{Cl} = 35.5$ masse d'1 mole de NaCl = 58.5 = masse molaire)

(nombre de molécule de NaCl par L: à $0.15 \times 6.02 \times 10^{23}$ Nombre d'Avogadro)

L'osmolarité c'est le nombre d'osmoles par L : $[Na^+] + [Cl^-] = 0.30 \text{ mole/L}$

On a la fois des ions Na^+ et Cl^-

Si on prend une molécule complètement dissociée le Sulfate de sodium Na_2SO_4

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

Par exemple une mole d'acide acétique CH_3COOH avec un degré de dissociation de 0,1.

on aura dans la solution 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

en faisant la somme des osmoles dissocié ou non

16. Pression osmotique diffusion à travers la membrane

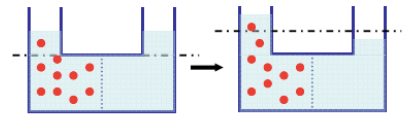
Quel est l'intérêt de cette pression osmotique ; si on met en contact deux solutions a travers à travers une paroi semi-perméable Une paroi semi-perméable laisse passer le solvant mais pas le soluté (représenté sur les dessins)

Si on est à l'équilibre le flux des molécules du solvant est le même dans les deux sens d'un compartiment vers l'autre

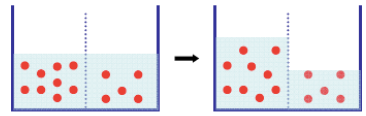
La pression du au solvant est la même des deux cotés, ce qui va changer c'est la pression osmotique qui est du au soluté.

Au temps initial à gauche : On a un soluté (points rouges) dans un compartiment de gauche et pas de solutés dans le compartiment de droite; parce qu'il y a une pression osmotique, cela va provoquer le passage de la solution vers le coté le plus concentré il y aura une montée sur la partie gauche et une descente sur la partie droite jusqu'à atteindre un équilibre.

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



Si on a un autre cas de figure ou on part initialement avec un soluté des deux côtés mais avec des concentrations différentes on aura le même phénomène et on obtiendra des différences de niveau. Le niveau qui monte du côté de la plus forte concentration



Cette différence de niveau va être calculée; à partir de la pression osmotique à partir de la loi van't Hoff

Hoff

l'osmose est donc la diffusion de molécule de solvant à travers une membrane pour compenser la pression osmotique

17. Transformations et loi de conservation

On va s'intéresser à la transformations des systèmes et lois qui régissent ces transformations
Le Gaz parfait est un ensemble de molécules ponctuelles sans interaction entre elles et l'énergie du système = énergie cinétique des molécules: **énergie interne notée U**

Cette énergie interne U va pouvoir être modifiée par une action du milieu extérieure

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 de la thermodynamique nous dit que

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 gagne rien ne se perd tout se transforme

18. Transformations et lois de conservations

Premier principe $\Delta U = W + Q$

Donc si on part d'un système dans un état initial A et qu'on le transforme vers un état B

On sait que ΔU : ne dépend que des états initial A et final B : **U est une fonction d'état**

En revanche le travail W et Q ne sont pas des fonctions d'état dépendent de la façon dont la transformation est faite

Les trois quantités U, W et Q: sont des énergies et donc exprimées dans le SI en Joule

Il faut mentionner une ancienne unité pour la chaleur 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:

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

19. Transformations et loi de conservation

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

la variation d'énergie interne $\Delta U = 7 \times (3 \times 3600) \times 65 \text{ J} = 4900 \text{ kJ}$

pour les wat Il faut x par le temps pour avoir une énergie (3x3600 car seconde)

Que représente 4900 kJ pour perte de poids cet effort de 4900 que cela représente-t-il en perte de poids ?

Énergie libérée par la graisse: 39 kJ g⁻¹

perte de masse: $4900/39 = 125 \text{ g}$, pas beaucoup :(

À comparer ΔU avec apport calorifique journalier: 2500 kcal

$$2500 \text{ kcal} = 2500 \times 4.18 \text{ kJ} > 4900 \text{ kJ}$$

L'apport calorifique journalier est bien plus grand que les 4900 kJ perdu en faisant de la bicyclette. La perte de poids se contrôle mieux par l'alimentation que par la bicyclette;

20. Transformation et lois de conservation

Définissons maintenant la capacité calorifique Capacités 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 quantité de chaleur qui s'exprime en $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ (ou $\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$)

la variation de chaleur $Q = m c \Delta T$

Q : variation de chaleur

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

Maintenant si on veut passer passage de 1 kg d'eau liquide de 0°C à 100°C :

La quantité de chaleur nécessaire sera $Q = 10^3 \times 4,18 \times 100 = 418 \text{ kJ}$

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

On va considérer deux chaleurs spécifiques différentes: c_p lorsque l'on travaille à pression constante et c_v lorsque l'on travaille à volume constant:

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

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

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

on peut aussi définir la capacité calorifique molaire c 'est la chaleur spécifique pour une masse égale à la masse molaire

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

M : Masse molaire

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

21. Transformations et lois de conservation

Premier principe $\Delta U = W + Q$

On va s'intéresser à un cas particulier où le travail appliqué au système est lié à une force de pression

On a une enceinte remplie de gaz, on applique une force F sur le piston, il y a déplacement de x le travail est lié c 'est F scalaire dx pour un petit déplacement de x on a un petit travail dW

Si on projette la force et le déplacement sur l'axe on a un travail $W = -Fdx$

On peut diviser et multiplier par la surface pour faire apparaître la pression.

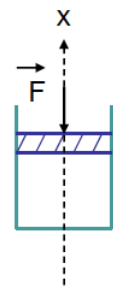
force/surface et le volume et donc $dW = -pdV$

Où encore on peut écrire Le travail pour passer du volume initial vers le volume final est moins l'intégral de v_i à v_f de $p dV$

Si la pression est constante, c'est le cas dans la plupart des réactions chimiques ou biologiques, A ce moment tout simplement le travail est $-p$ fois $(V_{\text{final}} - V_{\text{initial}})$

Donc La fonction U peut alors s'écrire:... $dU = dW + dQ = -pdV + \delta Q$

dU différentielle total δ : pas un différentielle totale



22. Transformations et lois de conservation

Cette forme de l'énergie ΔU nous amène à définir une nouvelle fonction :

C'est la fonction d'enthalpie $U + PV$ somme énergie interne plus PV

L'enthalpie ne dépend que de l'état initial et l'état final. H est une fonction d'état

Si on s'intéresse à une petite variation d'enthalpie de H

$$dH = dU + p dV + V dp = dQ + V dp$$

($dU = -pdV + dQ$, vu précédemment)

Si la pression est constante donc dp est nul

donc: quantité de chaleur échangée dans une transformation à pression

constante est égale à la variation d'enthalpie du système système biologique.

$Q=dH$ souvent le cas dans les réactions qui vont nous intéresser

23. Transformations et lois de conservation

Applications

On peut appliquer l'enthalpie pour calculer la 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 connaissant aussi la chaleur latente de vaporisation de l'eau : à 100 °C qui est de 540 cal g⁻¹

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

Pression constante donc la quantité de chaleur Q est égale à la variation d'enthalpie $Q=dH$

On va faire des étapes intermédiaires on va partir de l'hydrogène et 1/2 O₂ à l'état gazeux et on va aller réaction/réaction.

1ère réaction: on part de H₂ et 1/2 O₂ formation de l'eau liquide à 25°C on connaît dH

2: on fait passer cette eau liquide de 25°C à eau liquide à 100°C

3: On va passer de l'eau liquide à 100°C à l'eau H₂O gazeux à 100°C

4: la réaction 4 : On va passer de l'eau H₂O gazeux à 100°C à la re-décomposition en hydrogène H₂ et oxygène 1/2 O₂ à 100°C. Cette réaction 4 est la réaction inverse de la réaction qui nous intéresse

5 Finalement on va revenir vers H₂ 1/2 O₂ à 25°C par la réaction 5 le produit de la réaction 5 est les produits initiaux de la réaction on a fait un cycle

C'est un cycle donc la somme des variations d'enthalpie pour chaque réaction $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$ est égale à zéro

On peut détailler chacune des contributions

Il peut être intéressant de décomposer une réaction en différentes étapes intermédiaires pour lesquelles on peut calculer l'enthalpie

1 : on connaît $\Delta H_1 = -68$ kcal pour une mole

2 : ΔH_2 est la variation d'enthalpie pour passer de l'eau liquide de 25°C à l'eau liquide à 100°C

la pression constante donc $\Delta H_2 = Q$ $Q = mc \Delta T$ connaissant la chaleur massique de l'eau $\Delta H_2 = 4,18 \times 18 \times 75$ Joule en calorie: $\Delta H_2 = 1 \times 18 \times 75 = 1350$ cal (1 mole d'eau=18 g)

3 : On passe de l'eau liquide à l'eau gazeux à 100°C quantité de chaleur pour passer de liquide en vapeur $\Delta H_3 = 540 \text{ cal/g} \times 18 = 9700$ cal implique la chaleur latente de vaporisation (liquide à gaz)

4 : $\Delta H_4 = -\Delta H$ recherché c'est l'inverse de ce qui nous intéresse

5 : changement de température de deux gaz H₂ et O₂ on va utiliser les capacités calorifique $\Delta H_5 = (n C \Delta T) \text{ hydrogène} + (n C \Delta T) \text{ oxygène}$, C capacité molaire pour gaz parfait= $7R/2$
 $= - (1 \times 7 \times 8,314/2 \times 75)/4,18 - (0,5 \times 7 \times 8,314/2 \times 75)/4,18 = -780$ cal

pour l'hydrogène la contribution sera de :

signe négatif car différence de température négative (-75)
/4,18 car on s'exprime en calorie.

revenons à la différence d'enthalpie recherchée

$\Delta H_4 = -\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_5$

$\Delta H_4 = -68000 + 1350 + 9700 - 780 = -57700$ cal

24. Transformations et loi de conservation

Parmi les transformations, on peut distinguer deux grandes classes

les transformations réversibles et pour ces transformations p, V et T sont définies à chaque instant et reliées entre elles par l'équation d'état

Transformation irréversible, seuls l'états initial et final bien définis

25. Enthalpie et enthalpie libre

Nous allons nous intéresser à la notion de spontanéité et va nous amènera à définir l'enthalpie 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.

26. Enthalpie et enthalpie libre

On a vu le premier principe de la thermodynamique qui est en fait le bilan d'une réaction maintenant on aimerait connaître/prédire le sens d'un réaction.

Eau chaude + eau froide eau tiède inverse impossible (eau chaude ne devient pas plus chaude et l'eau froide plus froide)

Freinage d'une roue arrêt + échauffement inverse impossible
cela nous amène à définir la notion de 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 la notion minimisation d'énergie ne suffit pas pour définir la spontanéité

Transfert de quantité de chaleur: (réaction spontanée)

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: (réaction non spontanée)

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)

27. La notion d'entropie et de variation d'entropie`

Exemple du passage état solide vers vapeur (sublimation): transformation isotherme, réversible (passage inverse condensation). Exemple de la neige qui s'évapore quand l'air est très sec

Solide: état très organisé (sans mouvement, positions précises des molécules) , gaz très désorganisé (avec beaucoup de mouvements aléatoires)

Cette transformation nécessite une quantité d'énergie qui correspond à une quantité de chaleur Q qu'il faut fournir au système pour passer de l'état solide au gaz.

A partir de cette quantité de chaleur, on définit la variation d'entropie du système par la relation

$$\Delta S = Q / T$$

S est la quantité entropie

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

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

28. Entropie enthalpie libre

Entropie S, est une grandeur qui mesure l'état de désordre d'un système

c'est aussi une fonction d'état qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final

On peut énoncer le deuxième principe de la thermodynamique:

Deuxième principe :

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

On peut maintenant relier une description macroscopique d'un système à quelque chose de plutôt microscopique et introduire la définition

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.

29. Entropie et enthalpie libre

30. Enthalpie libre

On a vu que lors de réactions spontanées, l'enthalpie H diminue. Ce n'est pas toujours le cas et il faut aussi considérer l'entropie S

Si on tient compte des deux effets, La spontanéité sera 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 il n'y a pas de variation de température $T_{\text{finale}} = T_{\text{initiale}}$

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

Ceci est très important car très souvent, nous aurons affaire à des réactions à température ambiante

Remarque:

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

31. Enthalpie libre Réactions chimiques

On part d'une certaine énergie libre avec les réactifs et on arrive à une énergie libre plus basse avec les produits, on a une réaction spontanée $\Delta G < 0$

b) autre cas variation d'enthalpie libre, on a quelque chose de négatif mais l'énergie passe par un maximum avant de redescendre, c'est l'énergie d'activation, une barrière d'énergie qu'il faut franchir pour que la réaction ait lieu.

c) Maintenant on utilise un catalyseur qui va abaisser la barrière d'énergie l'énergie d'activation va être abaissée par le catalyseur et va accélérer la réaction.

Ces notions sont très importantes pour comprendre les évolutions de toutes les réactions enzymatiques que l'on verra au deuxième semestre

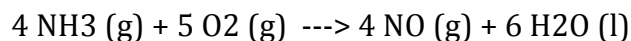
32. Enthalpie standard de formation Réactions endothermiques et exothermiques

ENDO THERMIQUE	EXOTHERMIQUE
Energie du cote des réactifs	Energie du cote des produits
Gain de chaleur+ Q	Perte de chaleur -Q
Gain	Perte , degagement

La loi de Hess est une loi de la thermochimie, élaborée par le chimiste suisse Germain Henri Hess. Elle est basée sur la propriété de l'enthalpie d'être une fonction d'état et donc sa variation ne dépend que de l'état final et de l'état initial, au cours d'une transformation. Elle s'énonce ainsi :

L'enthalpie de réaction d'une réaction chimique est égale à la somme des enthalpies de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (état initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction.

$$\Delta H^0_r = \Sigma \Delta H^0_f \text{ produits} - \Sigma \Delta H^0_f \text{ réactifs}$$



-45.91 0 90.32 -285.1

$\text{O}_2 = 0$ car forme élémentaire de l'oxygène

Ammoniac plus oxygène \rightarrow NO gazeux et eau liquide

On va voir toutes les enthalpies de formation : ΔH_f

Attention la valeur est pour une mole donc introduire les facteurs stoechiométriques

$$\Delta H_R = 4 \times 90.12 + 6 \times (-285.1) - 4 \times (-45.91) = -1165 \text{ kJoule EXOTHERMIQUE}$$

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

Différence d'enthalpie égale la chaleur rajoutée au système

A + B = C + énergie (ou chaleur) exothermique intuition : ce critère donnera une réaction spontanée sera donc spontanée $\Delta H < 0$

A + B + énergie = C Si on n'apporte pas d'énergie cette réaction ne se fera pas, elle est endothermique $\Delta H > 0$

En fait l'énergie ne peut pas être uniquement apportée par l'opérateur peut être une énergie que le système possède , par exemple la température

Donc lors des réactions les valeurs importantes sont : ΔH , T et ΔS La température est importante pour les échanges d'électrons qui interviennent lors de la réaction.

Exemple

a) $\Delta H < 0$ Favorable

$\Delta S > 0$ Favorable

A priori cette réaction sera spontanée

De 2 molécules on passe à 3 donc $\Delta S > 0$

Dans quel sens cela ira-t-il On ne sait pas quel critère sera le plus important

Cela dépend de la température

Si T faible Ec est faible mais suffisamment grande pour que les particules se rencontrent et se mettent dans la bonne position et permettent les échanges d'électrons pour les réactions chimiques

Si T haute Energie cinétique est élevée et les particules vont bouger vite Tout bouge très vite il y aura beaucoup plus de chocs . Mais les configurations ne seront pas favorables cela sera plutôt des chocs qui vont détruire et casser les molécules pour revenir à un état où l'entropie a augmenté

Quand la température est haute l'entropie domine

Quand la température est faible c'est l'enthalpie qui domine

La grandeur que l'on cherche doit être négative pour que la réaction ait lieu $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH doit être négatif la réaction sera spontanée

ΔS doit être positif pour que cela soit spontanée

Constante de Gibbs

Energie de GIBBS, enthalpie libre

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ permet de calculer si une réaction est spontanée si ΔG est négatif

Diminution d'état accessible : $\Delta S < 0$

Si ΔG est négative : réaction spontanée exergonique

Si ΔG est positif : réaction endergonique elle ne peut se faire spontanément

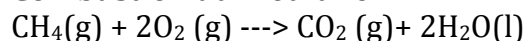
$\Delta G = 0$ elle s'arrête

34. Applications (voir TDs)

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

$\Delta H =$ kJ/mole , ΔS Joule/kelvin x mole T kelvin

Combustion du méthane



ΔH°_f -74 0 -393 -285

S° 186 204 213 69

$$\Delta H = -393 - 2 \times 285 - (-74)$$

$$\Delta H = -889 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = 213 + 2 \times 69 - 186 - 2 \times 204 = -243 \text{ joule/Kxmole}$$

entropie defavorable

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

$$\Delta G = -889 - 298 (-0.243)$$

$$\Delta G = -889 + 72$$

$$\Delta G < 0$$

Enthalpie gagne et l'enthalpie libre va être négative et la réaction sera spontanée