

Chapitre 2 :
Notions de thermodynamiques

Pr. François ESTEVE

Dr. Jean-François ADAM, Pr. Jean-Philippe VUILLEZ

Plan du cours

- Premier principe et deuxième principe de la thermodynamique
- L'énergie libre comme indicateur des réactions spontanées
- Mouvement brownien et loi des gaz parfaits

Objectifs pédagogiques du cours

- Aborder la thermodynamique
- Comprendre l'importance du premier principe et du deuxième principe de la thermodynamique
- Aborder les notions de mouvement brownien et la loi des gaz parfaits

Premier principe : conservation de l'énergie

ENERGIE

U = énergie interne du système

q = chaleur ajoutée au système

w = travail effectué par le système

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = q - w \quad (1)$$

ENTHALPIE

H = enthalpie

P = pression

V = volume

$$H = U + PV \quad (2)$$

Enthalpie utile pour les variations d'énergie d'un système à pression constante

BIOLOGIE : souvent TEMPERATURE et PRESSION constants
VOLUME variable

$$\rightarrow \text{séparons deux sortes de travail: } w = P\Delta V + w' \quad (3)$$

w' représente tout travail *autre que* le travail des forces de pression

Pour une variation de volume (eq. 2) $\rightarrow \Delta H = \Delta U + P\Delta V + \cancel{\Delta P}V \leftarrow \underline{P \text{ cte}}$

$q_p = q$ à P cte. !!

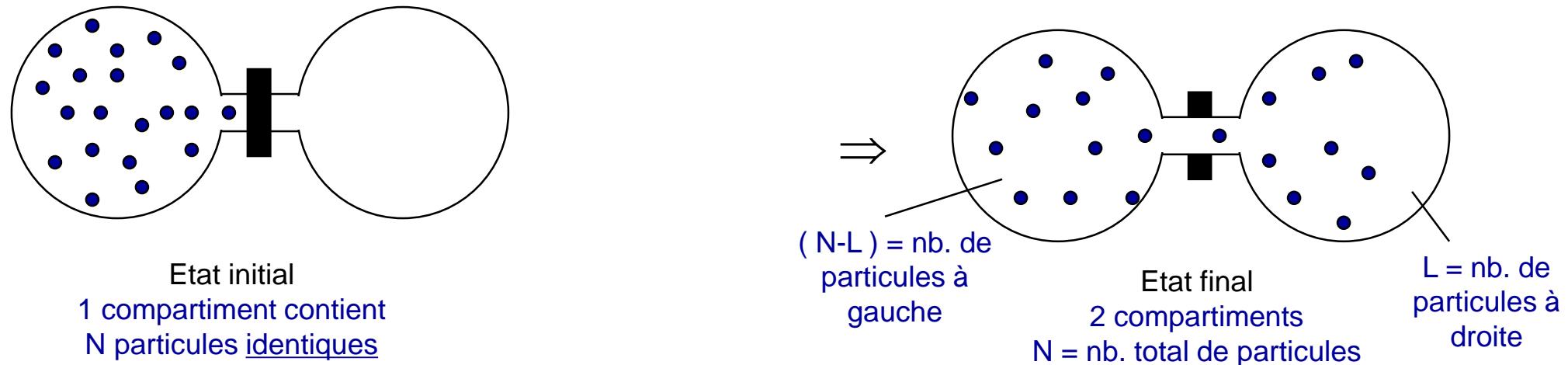
en substituant avec l'(eq. 1)

en substituant avec l'(eq. 3)

$$\Delta H = q_p - w + P\Delta V$$

$$\Delta H = q_p - w' \quad (4)$$

Second Principe: le désordre augmente spontanément



- Nombre total de cas pour placer N particules dans l'un des 2 compartiments: $W_{TOT} = 2^N$ (ici cela fait $2^{20} = 1048576$)
- Nombre de cas pour placer L particules parmi N dans l'un des 2 compartiments: $W_L = N! / L! (N-L)!$

L particules parmi N ???

	Somme
$(a + b)^1 = a + b$	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 1 \end{matrix} 2^1$
$(a + b)^2 = a^2 + ab + ba + b^2 = 1a^2 + 2ab + 1b^2$	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 2 & 1 \end{matrix} 2^2$
$(a + b)^3 = (a + b)(a + b)(a + b) = a^3 + 3a^2b + 3b^2a + b^3$	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 3 & 3 & 1 \end{matrix} 2^3$
$(a + b)^4 = (a + b)(a + b)(a + b)(a + b) = a^4 + 4a^3b + 6a^2b^2 + 4ab^3 + b^4$	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 4 & 6 & 4 & 1 \end{matrix} 2^4$
$(a + b)^5 = (a + b)(a + b)(a + b)(a + b)(a + b) = a^5 + 5a^4b + 10a^3b^2 + 10a^2b^3 + 5ab^4 + b^5$	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 5 & 10 & 10 & 5 & 1 \end{matrix} 2^5$
$(a + b)^6 = a^6 + 6a^5b + \textcircled{15}a^4b^2 + \textcircled{20}a^3b^3 + \textcircled{15}a^2b^4 + 6a^1b^5 + b^6$	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 6 & 15 & 20 & 15 & 6 & 1 \end{matrix} 2^6$
	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 7 & 21 & 35 & 35 & 21 & 7 & 1 \end{matrix} 2^7$
	$\rightarrow \begin{matrix} 1 & 8 & 28 & 56 & 70 & 56 & 28 & 8 & 1 \end{matrix} 2^8$

La somme de tous les coefficients est exactement le nombre de possibilités de répartir 6 particules dans deux vases a et b , les puissances de a et de b sont équivalentes au nombre de particules dans a et dans b , par exemple prenons 6 particules

il y a 15 façons de placer 4 particules dans a et 2 dans b

et 15 façons de placer 2 particules dans a et 4 dans b et 20 façons d'en avoir 3 dans a et 3 dans b

$$(a + b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^k b^{n-k}$$

$$C_3^5 = 10 = C_2^5 \\ C_4^6 = 15 = C_2^6$$

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} = \binom{n}{k}$$

- Nombre total de cas pour placer N particules dans l'un des 2 compartiments: $W_{TOT} = 2^N$
- Nombre de cas pour placer L particules parmi N dans l'un des 2 compartiments: $W_L = N! / L! (N-L)!$

La probabilité d'avoir un état particulier avec L particules: $\text{Prob}(W_L) = W_L / W_{TOT}$

L'état final le plus probable est celui où les particules sont équiréparties : $L \approx N/2$ qui est l'état d'équilibre d'entropie maximum

nombre d'états

$$N=10 \rightarrow W_{TOT} = 2^{10} = 1024 \quad \text{Prob}(L=[4,5,6]) = 0,66$$

L est égal à 4, 5 ou 6 dans 66% des cas

$$N=20 \rightarrow W_{TOT} = 2^{20} = 1048756 \quad \text{Prob}(L=[8,9,10,11,12]) = 0,73$$

L est égal à 8, 9, 10, 11 ou 12 dans 73% des cas

$$N=50 \rightarrow W_{TOT} = 2^{50} = 1,125 \cdot 10^{15} \quad \text{Prob}(L=[20...30]) = 0,88$$

L est égal à 20, 21..., 29 ou 30 dans 88% des cas

Pour une mole de gaz

$$N=6,02 \cdot 10^{23} \rightarrow W_{TOT} = 2^{6,02 \cdot 10^{23}} \quad \text{Prob}(L \approx N/2) \approx 1$$

L est très proche de N/2 dans quasiment 100% des cas

Tous les micro-états i ont la même probabilité $\text{Prob}_i = 1/W_{TOT}$

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{i=W_{TOT}} \text{Prob}_i \ln(\text{Prob}_i)$$

ENTROPIE

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{i=W_{TOT}} \frac{\ln(1/W_{TOT})}{W_{TOT}} = -k_B \frac{W_{TOT}(-\ln(W_{TOT}))}{W_{TOT}} = k_B \ln(W_{TOT})$$

à T constante on a

(5)

$$S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = \Delta S \geq -\frac{q}{T} \Rightarrow T \cdot \Delta S \geq q \quad (6)$$

S = entropie [J.K⁻¹]

W = nb. d'états

k_B = Cte. de Boltzmann

T = température

q = chaleur

Energie libre: indicateur des réactions spontanées

G = énergie libre de GIBBS
ou enthalpie libre
A = énergie libre

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

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

T et P cte → $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$H = U + PV$$

(8) équation de Gibbs-Duhem

$\Delta G \leq 0 \Rightarrow$ processus exergoniques (qui se produisent spontanément)
⇒ couplage possible avec d'autres réactions

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
-	+	$\Delta H < 0$ favorise (exothermique) $\Delta S > 0$ favorise ⇒ spontané (EXERGONIQUE) à toute T°
-	-	$\Delta H < 0$ favorise (exothermique) $\Delta S < 0$ défavorise ⇒ seulement pour $T^\circ < \Delta H / \Delta S$
+	+	$\Delta H > 0$ défavorise (endothermique) $\Delta S > 0$ favorise ⇒ seulement pour $T^\circ > \Delta H / \Delta S$
+	-	$\Delta H > 0$ défavorisé (endothermique) $\Delta S < 0$ défavorise ⇒ NON spontané (ENDERGONIQUE) à toute T°

$\Delta G \leq 0 \Rightarrow$ processus exergoniques (qui se produisent spontanément)
 \Rightarrow couplage possible avec d'autres réactions

Pour tous réels a, b et c, on a :

- Si $a > b$, alors $a + c > b + c$;
- Si $a < b$, alors $a + c < b + c$,

Pour tous réels a et b et pour tout réel c non nul, on a :

- si c est positif et $a < b$, alors $ac < bc$ et $a/c < b/c$;
- si c est négatif et $a < b$, alors $ac > bc$ et $a/c > b/c$.

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
-	+	$\Delta H < 0$ favorise (exothermique) $\Delta S > 0$ favorise \Rightarrow spontané (EXERGONIQUE) à toute T°
-	-	$\Delta H < 0$ favorise (exothermique) $\Delta S < 0$ défavorise \Rightarrow seulement pour $T^\circ < \Delta H / \Delta S$
+	+	$\Delta H > 0$ défavorise (endothermique) $\Delta S > 0$ favorise \Rightarrow seulement pour $T^\circ > \Delta H / \Delta S$
+	-	$\Delta H > 0$ défavorisé (endothermique) $\Delta S < 0$ défavorise \Rightarrow NON spontané (ENDERGONIQUE) à toute T°

1

2

1 $T < \Delta H / \Delta S$ (en multipliant par $-\Delta S$ qui est positif) $\Leftrightarrow -T \Delta S < -\Delta H$ \Leftrightarrow (en ajoutant ΔH des 2 côtés) $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$

2 $T > \Delta H / \Delta S$ (en multipliant par $-\Delta S$ qui est négatif) $\Leftrightarrow -T \Delta S < -\Delta H$ \Leftrightarrow (en ajoutant ΔH des 2 côtés) $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$

Energie libre: indicateur des réactions spontanées



$$\Delta G = \bar{G}_C + \bar{G}_D - (\bar{G}_A + \bar{G}_B)$$

\bar{G}_A = énergie libre molaire partielle de A

Principe de superposition: dans une réaction générale la variation de l'énergie libre G (ou enthalpie libre) est égale à la différence entre la somme des énergies libres des produits et la somme des énergies libres des réactants.



MEMBRANE \Rightarrow COMPARTIMENTS \Rightarrow PROPRIETES \neq

MEMBRANE HYDROPHOBE

- empêche diffusion de MACROMOLECULES
- freine diffusion PASSIVE de SOLUTES HYDROPHILES et IONS



PROTEINES

- transporteurs membranaires SPECIFIQUES
 - permettent diffusion FACILITEE
 \Rightarrow au mieux \equiv égalité des []

TRANSPORTS x TRANSFORMATION ENERGETIQUE

pour remonter les GRADIENTS entre LEC et LIC \Rightarrow

TRANSPORT ACTIF

TRANSPORT SOLUTE VERS POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE + ELEVE (endergonique)



HYDROLYSE D'ATP (exergonique)

Mouvement Brownien

1827 Robert BROWN (botaniste) : agitation de particules à l'intérieur d'un grain de pollen de fleur

- initialement : il existe des forces fluctuantes qui agissent sur les particules

Généralisation du phénomène (Einstein, 1906; Smoluchowski, 1906; Perrin, 1920)

Le mouvement Brownien décrit le déplacement d'une particule dans un fluide, ce mouvement est attribué aux forces de collision qu'exercent toutes les molécules du fluide sur la particule considérée.

air , T 20 degrés C \Rightarrow nb. de collisions sur une sphère de rayon 1 μm $> 10^{16}/\text{sec}$

eau , T 20 degrés C \Rightarrow nb. de collisions sur 1 molécule d'eau $> 10^{14}/\text{sec}$

Les forces qui agissent sur une particule sont **déterministes** (on connaît bien les équations).

Mais

... on ne connaît pas la position de toutes les particules

\Rightarrow on n'arrive pas à calculer exactement le résultat sans connaître les conditions initiales du système \Rightarrow il y a une part d'**indétermination**

La Théorie Cinétique permet de démontrer que même en ignorant le détail de toutes les forces nous pouvons calculer exactement l'énergie cinétique moyenne $\langle E_{\text{cin}} \rangle$:

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

T = température absolue [° K]

k_B = Cte. de BOLTZMANN

$$= R / N_A = 8.314 [\text{J.}^\circ \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}] / 6 \cdot 10^{23}$$

$$= 1.38 \cdot 10^{-23} [\text{J.}^\circ \text{K}^{-1}]$$

R constante des gaz parfaits

Cas d'une solution diluée

↓ [] de particules ⇒ ↓ interactions entre particules ⇒ ≈ gaz parfait

La Théorie Cinétique permet de calculer la pression exercée par des particules identiques en fonction de leur concentration:

$$P = \frac{2}{3} \langle E_{\text{cin}} \rangle \frac{N}{V}$$

$$P = k_B T C$$

P = pression [Pascal] [Pa] = [N.m⁻²]

N = nombre de molécules

V = volume occupé par N molécules [m³]

C = concentration moléculaire [mol. m⁻³]

T = température absolue [° K]

k_B = Cte. de BOLTZMANN [J.° K⁻¹]

[J] = [N.m]

$$P = k_B T C = \frac{R}{N_A} T \frac{N}{V} = RT \frac{n}{V}$$

$$PV = nRT$$

Loi des gaz parfaits

Messages essentiels du cours

- Les notions fondamentales en thermodynamique
- Une approche probabiliste de la notion d'entropie à l'aide d'un exemple simple
- Les conditions thermodynamiques des processus exergoniques
- Lien entre mouvement brownien et loi des gaz parfaits

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit 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 Grenoble Alpes (UGA).

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