



# **THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE**

Licence Sciences de la Vie et de la Santé  
L1 – Semestre 1 – UEF Chimie Générale

**Nathalie Sauret**

Laboratoire de Radiochimie, Sciences Analytiques et Environnement  
(LRSAE)

Faculté des Sciences, Parc Valrose

**Bâtiment de Recherche Chimie ; 2<sup>e</sup> niveau ;**

**Tél. 04 92 07 61 68**

**Adresse électronique : [sauret@unice.fr](mailto:sauret@unice.fr)**

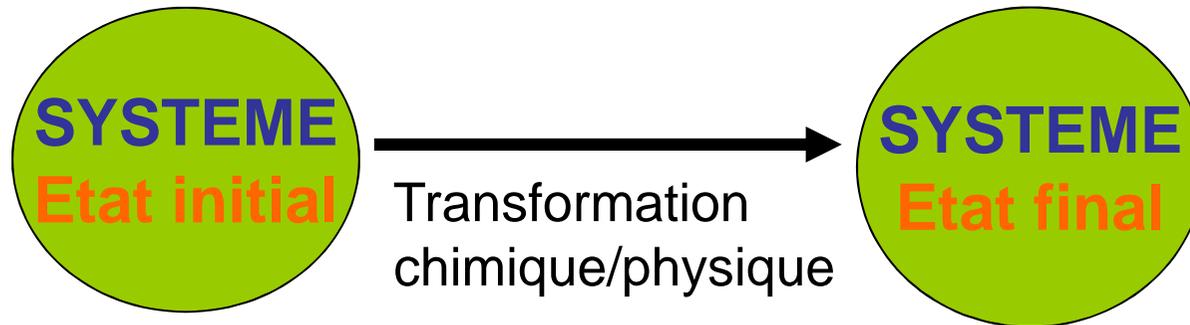
# Introduction

Qu'est ce que la thermodynamique ??

- Thermo = énergie, chaleur
- Dynamique = mouvement

 La thermodynamique est la science **des échanges d'énergie** entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, **lors de transformations de la matière.**

# Introduction



Que peuvent prévoir les lois de la thermodynamique?

- La quantité d'énergie échangée avec l'extérieur
- Le sens de l'évolution d'un système

➡ Tous les processus naturels sont soumis aux lois de la thermodynamique

➡ Application en biochimie (bioénergétique) :  
Comprendre et prévoir **les flux d'énergie entre les organismes vivants** (dus par exemple aux réactions chimiques dans les cellules)

# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

Objectifs:

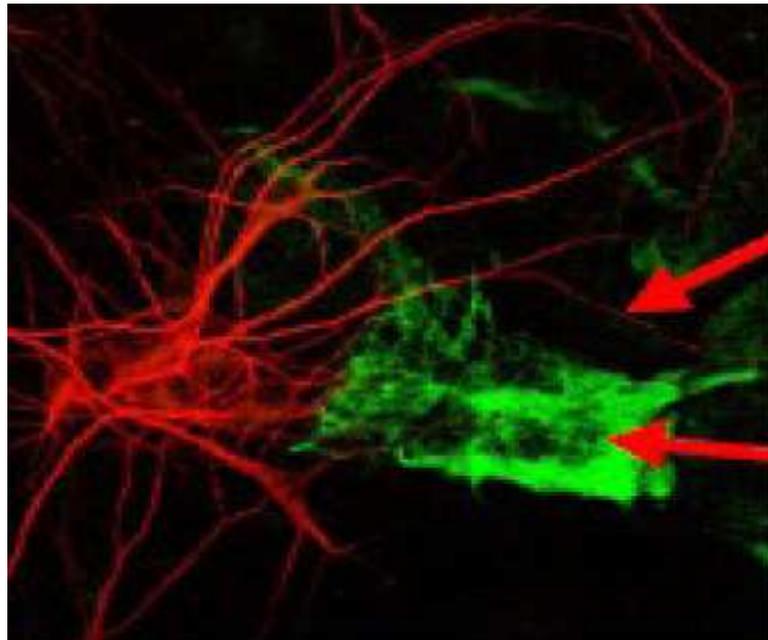
Comprendre le but de la thermodynamique

Savoir définir un système

Savoir définir les échanges d'énergie avec l'extérieur

# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

- **1. Définition d'un système**
  - C'est la région de l'espace que l'on veut étudier
  - La frontière entre le système et l'extérieur peut être réelle ou fictive. Elle est définie arbitrairement



Milieu extérieur

Système étudié

Ex : cellule nerveuse

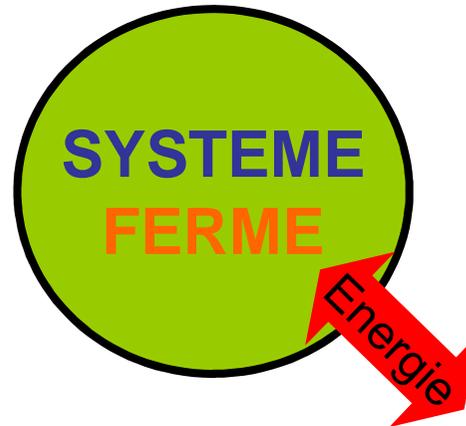
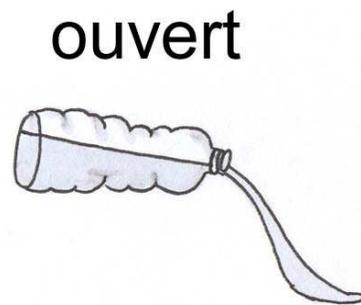
Univers

# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

- 1. Définition d'un système



Pas d'échange d'Énergie ni de matière avec l'extérieur



Echange d'Énergie  
Pas d'échange de matière

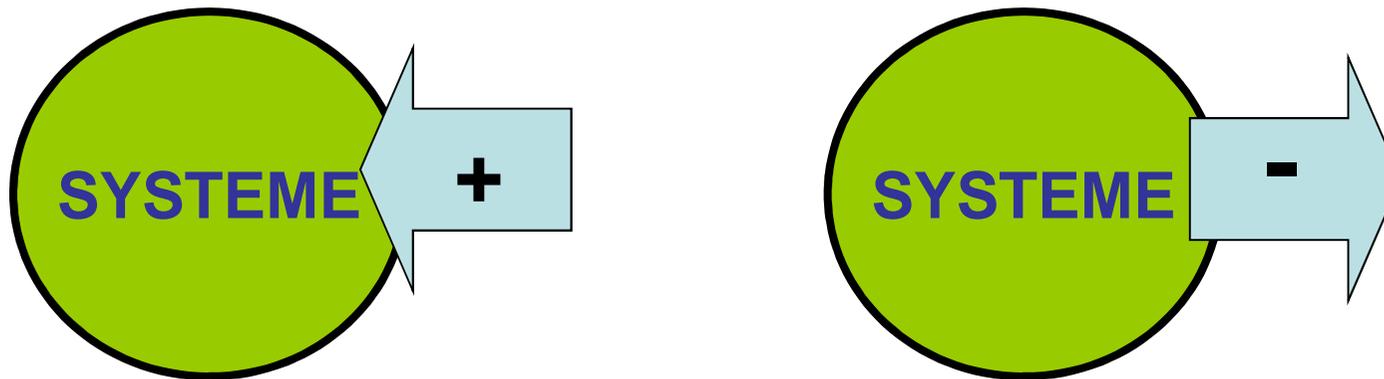


Echange de Matière et d'Énergie



# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

- 1. Définition d'un système

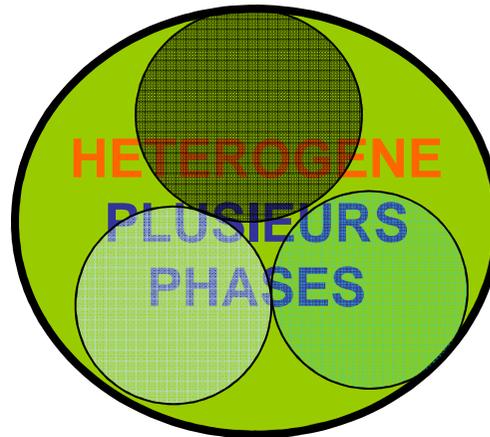
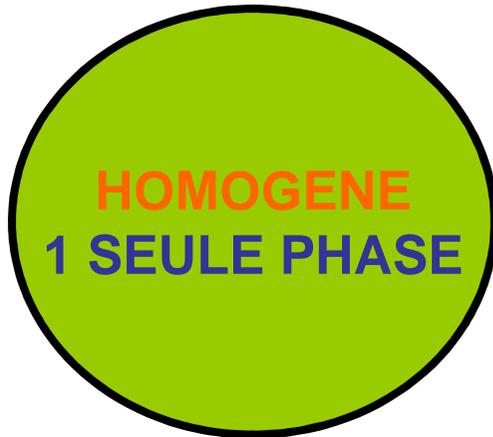


Un système compte positivement ce qu'il reçoit et négativement ce qu'il cède. On dit qu'il est « égoïste »

**L'énergie échangée**, quelle que soit sa nature, s'exprime en **Joules (J)**

# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

- **1. Définition d'un système**
  - A l'intérieur du système, on peut avoir plusieurs phases
  - Une phase : composition identique en tout point



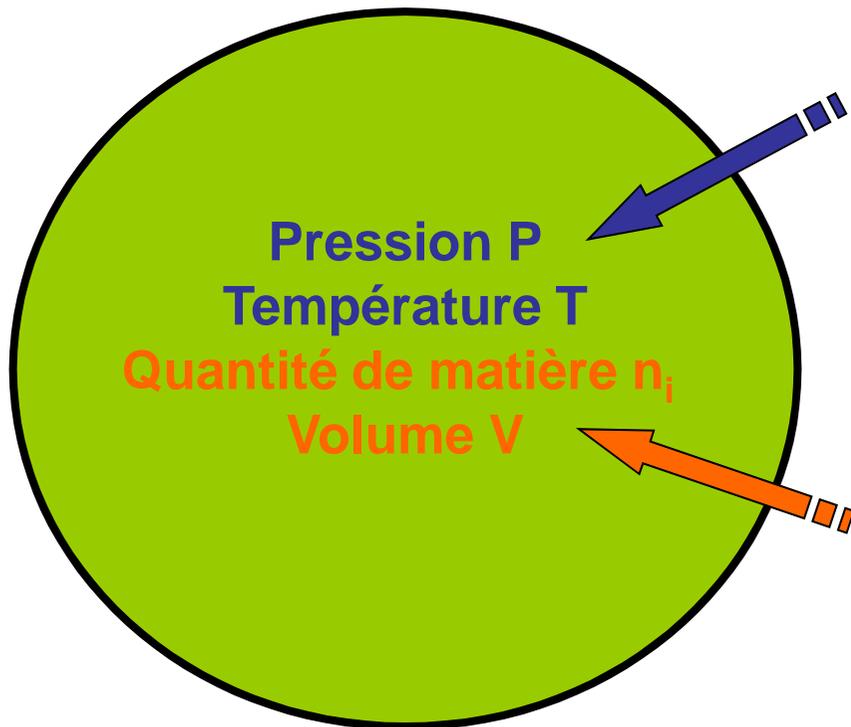
**Dans une phase on peut avoir plusieurs constituants :**

- Mélange de liquides miscibles
- Mélange de gaz
- Les solides sont non miscibles donc ils constituent une phase à eux seuls

# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

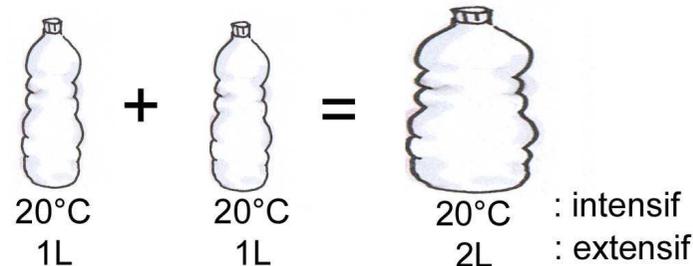
- 2. Etat d'un système

- Un système est défini par des paramètres : Les variables d'états



P, T sont des variables **intensives**  
- ne dépendent pas de la qté de matière  
- ne sont pas additives

V,  $n$  sont des variables **extensives**  
- dépendent de la qté de matière  
- sont additives



# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

- **2. Etat d'un système**

Dans le cas des **gaz parfaits**, tous ces variables sont reliées entre elles formant une équation d'état :

$$pV = nRT$$

**P** la pression du gaz en Pa

**V** le volume occupé par le gaz en m<sup>3</sup>

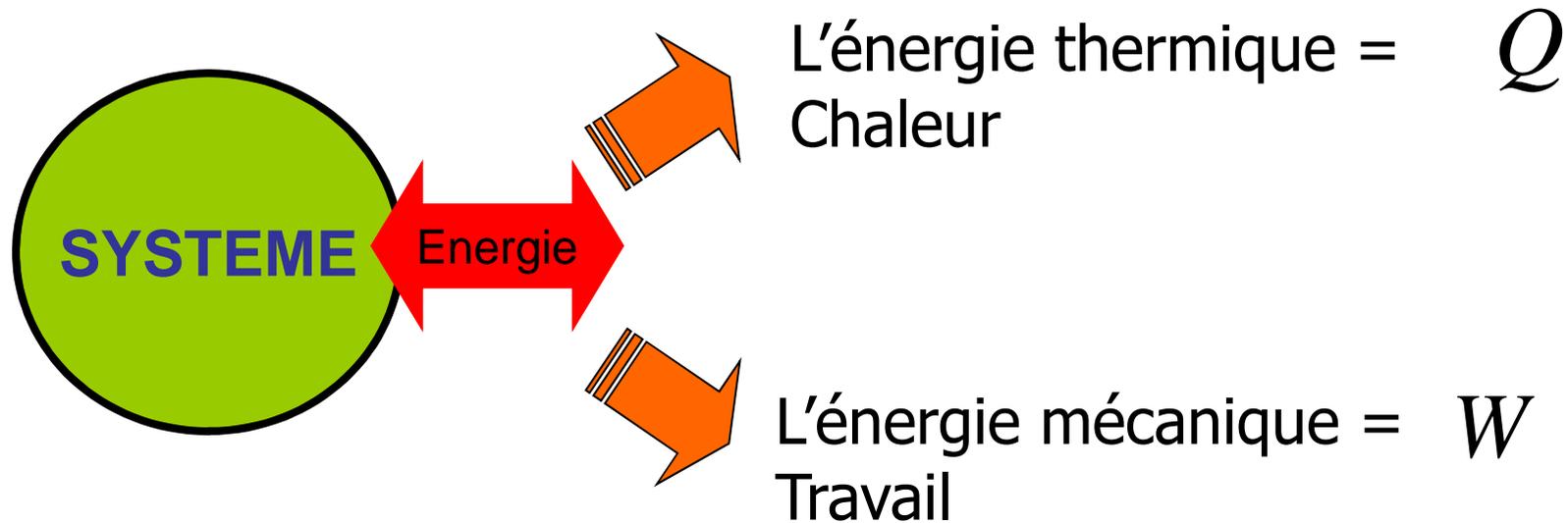
**T** la température en K

**n** le nombre de moles du gaz

**R** est la constante des gaz parfaits, **R = 8,32 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>**

# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

## ➤ 3. Type d'énergie échangée par le système

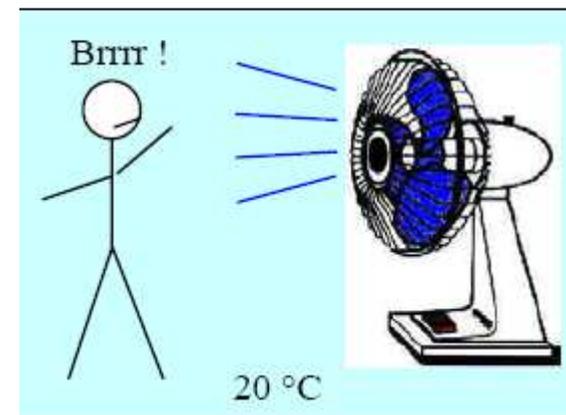
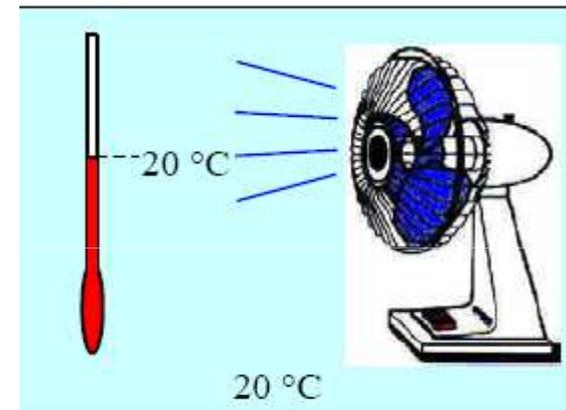
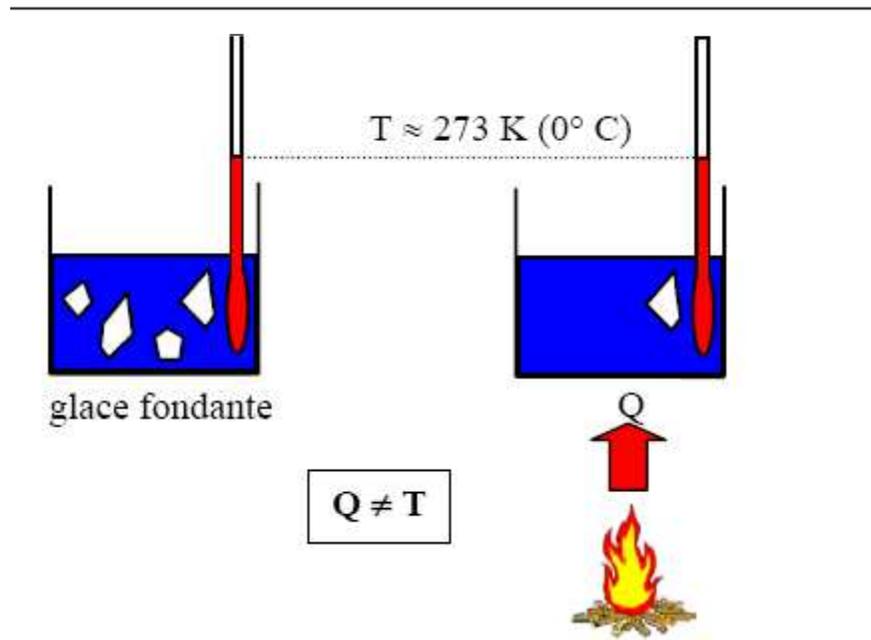


# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

## ➤ 3. Type d'énergie échangée par le système

### ➡ La Chaleur $Q$

La chaleur et la température sont 2 concepts différents !



# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

- 3. Type d'énergie échangée

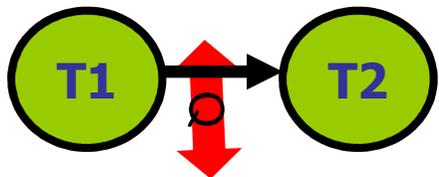
## ➔ La Chaleur

### Transformation Physique

Changement de  
Température

$$\delta Q = nC_{mol}dT$$

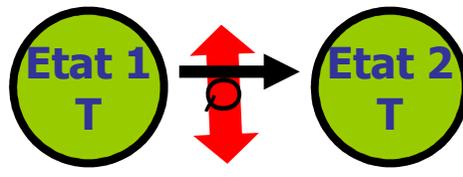
$$\delta Q = mC_{mass}dT$$



Changement d'état  
(T cste)

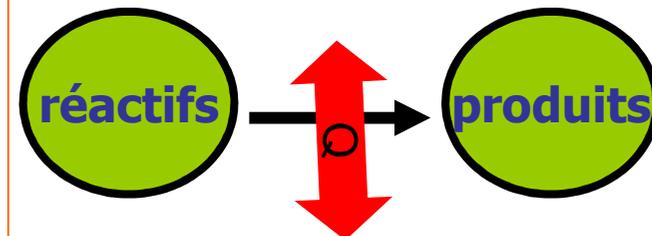
$$Q = nL_{mol}$$

$$Q = mL_{mass}$$



### Transformation Chimique

Chaleurs de réactions  
chimiques



Cf. Chapitre III

**Q** La chaleur en J, **T** la température en K, **n** le nombre de moles

**C** la capacité calorifique **molaire** en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ou **massique** en  $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

**L** La chaleur latente de changement d'état **molaire** en  $\text{J. mol}^{-1}$  ou **massique**  $\text{J.g}^{-1}$

# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

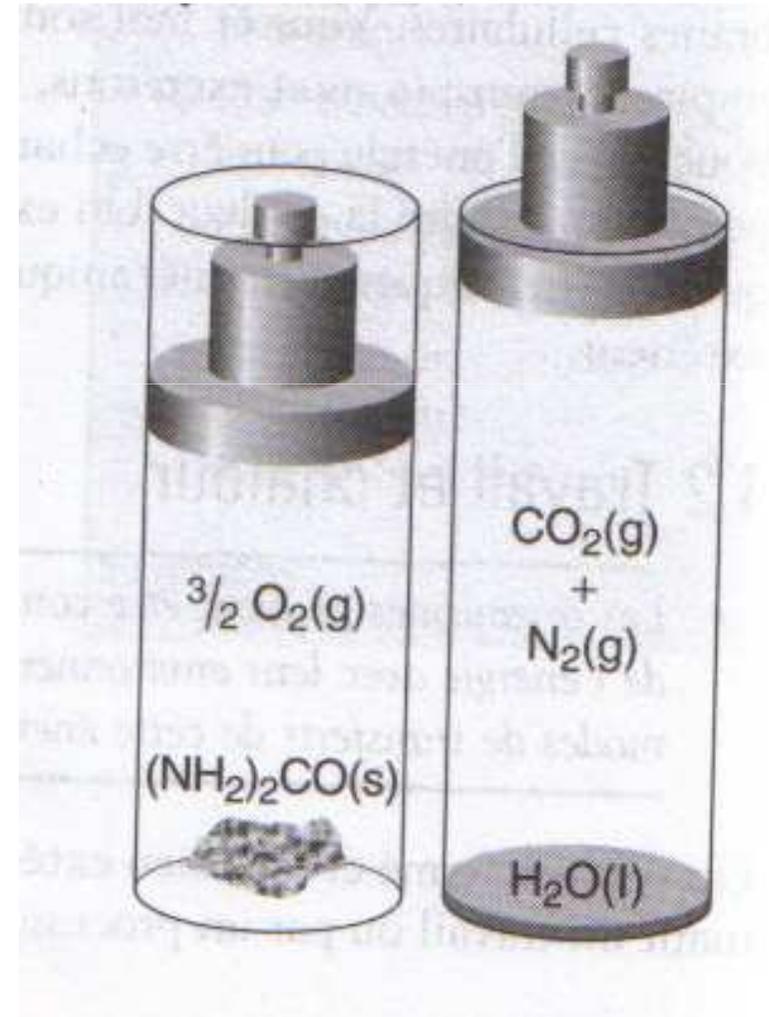
- 3. Type d'énergie échangée

## ➡ Le Travail

Un système fournit un travail lorsqu'il produit un mouvement contre une force opposé



Application uniquement pour le **travail effectué par les gaz** qui peuvent subir des mouvements importants (variations de volumes) sous l'effet de variations de paramètres

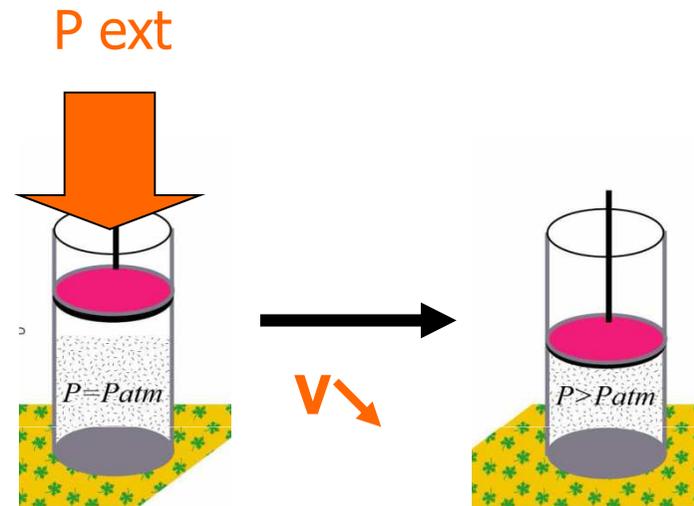
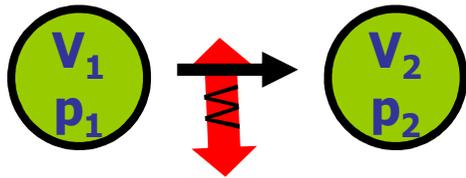


# Chapitre I – Grandeurs caractéristiques

## ➤ 3. Type d'énergie échangée

### ➡ Le Travail

$$\delta W = -pdV$$



Si on exerce une pression extérieure sur **un gaz**, son volume diminue, il a reçu du travail (de l'énergie mécanique) et  **$W > 0$**

**Si la pression extérieure est constante**, d'autres paramètres peuvent faire varier le volume de gaz (réaction chimique, température)

$$W = -p_{ext}\Delta V$$

# CHAPITRE II

## 1<sup>er</sup> Principe de la Thermodynamique

Objectifs:

Maitriser les grandeurs thermodynamiques

Énergie interne, chaleur, travail

Appliquer le 1<sup>er</sup> principe pour les 4 principaux types de transformations

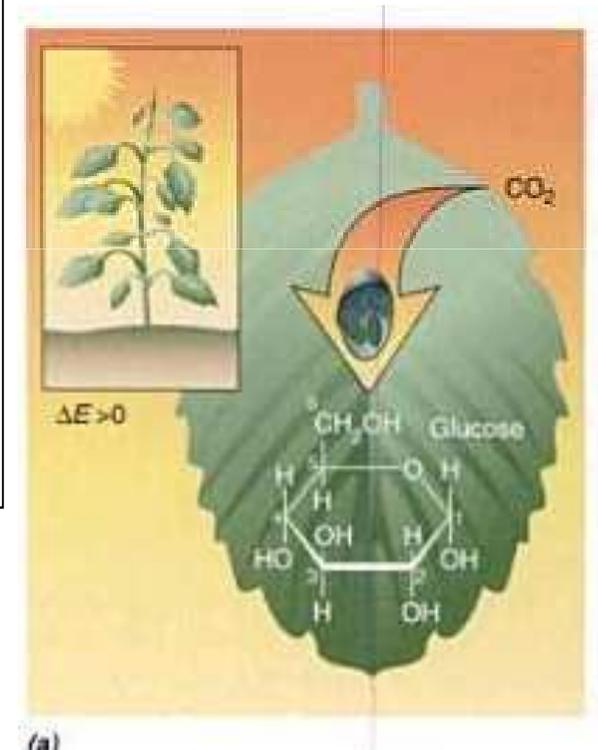
# Chapitre II – 1<sup>er</sup> principe

## ➡ Enoncé du 1<sup>er</sup> principe

L'Énergie n'est pas créée ou détruite, elle se transforme. Elle est conservée.

C'est le principe de la **conservation de l'Énergie**

Ex : mouvement d'un muscle, photosynthèse etc..

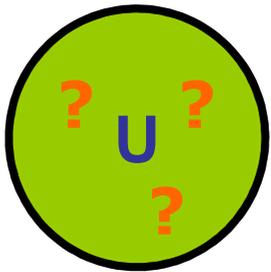


# Chapitre II – 1er principe

## ➤ 1. Énergie interne $U$

### ➡ Définition

On appelle Energie interne  $U$  l'ensemble des formes d'énergie présentes au sein d'un système.



L'énergie interne est due en particulier:

Aux interactions existant entre les particules qui constituent le système.

A l'énergie cinétique des particules qui constituent le système

**Il est impossible de déterminer la valeur absolue de l'énergie interne d'un système**

Cas particulier: si le système est **isolé**, son énergie interne est constante, **la variation d'énergie interne est nulle** :  $\Delta U=0$

# Chapitre II – 1er principe

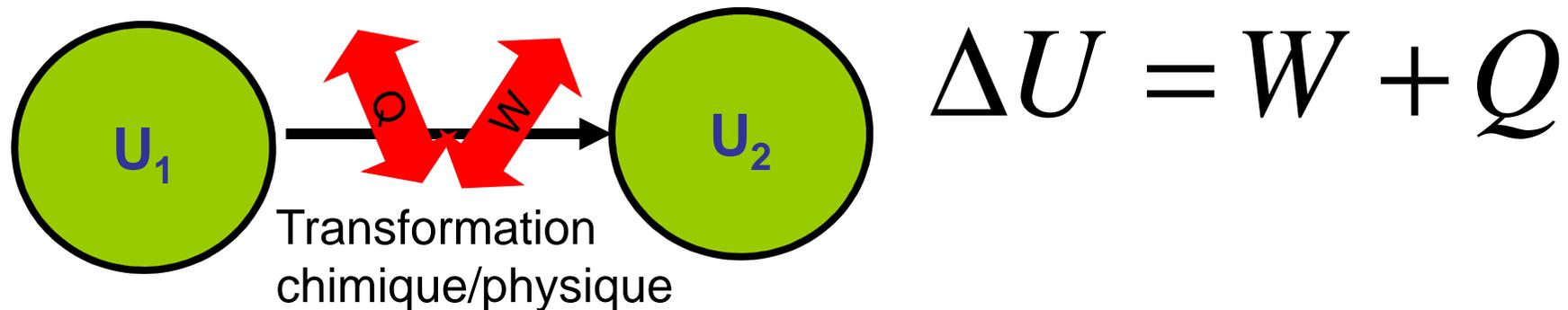
## ➤ 1. Énergie interne



### Application du 1<sup>er</sup> principe

On peut uniquement **mesurer les variations d'énergie interne** lorsque le système se transforme, puisqu'il va **échanger de l'énergie avec l'extérieur sous forme de chaleur ou de travail**.

L'échange d'énergie avec l'extérieur peut donc être mesuré



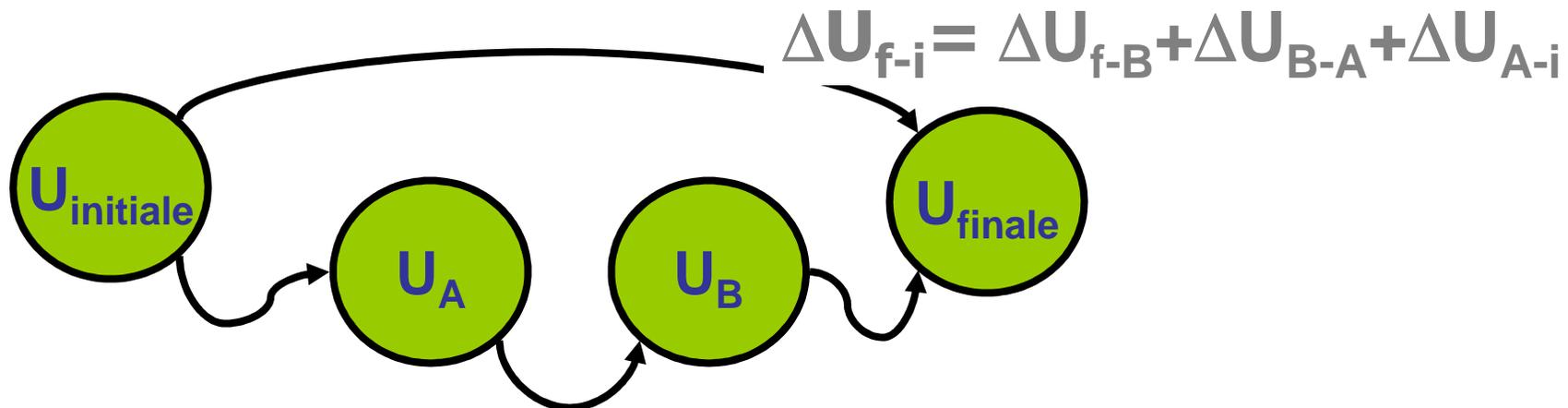
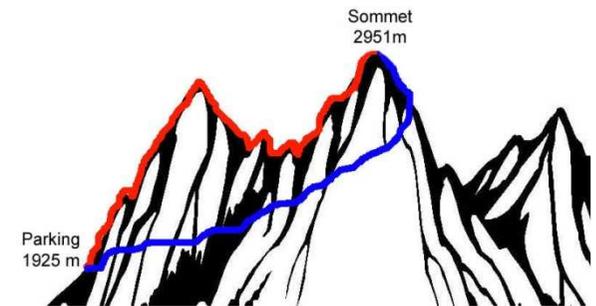
# Chapitre II – 1er principe

## ➤ 1. Énergie interne - propriétés

### ***U* est une fonction d'état**

Sa variation **ne dépend pas du chemin de transformations** subi par le système

Sa variation ne **dépend** que de **l'état initial** et de **l'état final** du système



Cas particulier: si le système subit un **cycle** de transformations qui le fait revenir à l'état initial, **la variation d'énergie interne est nulle** :  
 $\Delta U = 0$

# Chapitre II – 1er principe

## ➤ 2. Nature des transformations

➡ Transformation isotherme  $T$  cste  $\Delta U = 0$

**Loi de Joule** : L'énergie interne d'un système (gazeux) ne dépend que de sa température



Si une transformation est isotherme cela ne veut pas dire qu'elle n'échange pas de chaleur ( $T \neq Q$ )

Implication pour le 1<sup>er</sup> principe:

$$Q + W = 0$$

$$Q = -W = \int p dV$$

# Chapitre II – 1er principe

## ➤ 2. Nature des transformations

➡ **Transformation isochore  $V$  cst**  $W = 0$

Implication pour le 1<sup>er</sup> principe:  $\Delta U_v = Q_v$

### Transformation Physique

Changement de  
Température

$$Q_V = nC_V\Delta T$$

$C_V$  capacité calorifique  
à volume constant

Changement d'état  
( $T$  cste)

$$Q_V = nL$$

### Transformation Chimique

Chaleurs de réactions  
chimiques

➡ Cf Chapitre III

➡ **Transformation adiabatique**  $Q=0$

Implication pour le 1<sup>er</sup> principe:  $\Delta U = W = -pdV$

# Chapitre II – 1er principe

## ➤ 2. Nature des transformations

### ➡ Transformation isobare $p$ cste

Implication pour le 1<sup>er</sup> principe:

$$\Delta U = W_p + Q_p = -p\Delta V + Q_p$$



La chaleur échangée à pression constante  $Q_p$  se comporte comme une **fonction d'état** et s'appelle **enthalpie H**

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

Les variations d'enthalpie de réactions chimiques ou chaleur de réaction sont très utilisées en chimie et en biochimie

La plupart des transformations chimiques se font à pression constante (atmosphérique)

# Chapitre II – 1er principe

## ➤ 2. Nature des transformations

### ➡ Transformation isobare $p$ cste

Détermination de  $Q_p$  ou  $\Delta H$

#### Transformation Physique

##### Changement de Température

$$\Delta H = Q_p = nC_p \Delta T$$

$C_p$  capacité calorifique  
à pression constante

##### Changement d'état (T cste)

$$\Delta H = Q_p = nL$$

#### Transformation Chimique

Chaleurs de réactions  
chimiques

➡ Cf Chapitre III



$$C_p \neq C_v$$

**Les tables thermodynamiques fournissent les  $C_p$**

Il est possible de retrouver la valeur de  $C_v$  par la

relation :  $C_p - C_v = R$