

RÉSUMÉ DE PHYSICO-CHIMIE

1. Physico-chimie.

1.1 Généralités.

La physique étudie le domaine de l'énergie tandis que la chimie étudie le domaine de la matière.

La chimie, c'est le réarrangement des atomes liés par des forces dans des structures moléculaires.

La physique, c'est les effets de ces forces de liaisons.

Physique et chimie sont étroitement liés à la connaissance des forces interatomiques et intermoléculaires, et de leur modifications.

La thermodynamique et la biophysique: science des échanges thermiques basée sur P, V et T, caractéristiques des propriétés de la thermodynamique, qui permettent aussi de prévoir les échanges d'énergie thermique et donc d'énergie mécanique.

La thermodynamique étudie des systèmes en équilibre, or la vie est un processus essentiellement dynamique donc incompatible avec la thermodynamique mais plutôt la biochimie, biophysique c'est à dire biologie.

1.2 Thermodynamique.

On peut la décrire selon deux aspects:

a. Échelle microscopique.

L'on s'intéresse aux propriétés de la matière à l'échelle microscopique ou atomique en utilisant comme variables les grandeurs cinétiques: P interne, V interne, E interne. Il y a environ 10^{24} paramètres pour décrire le système.

b. Échelle macroscopique.

L'on utilise les mêmes variables que précédemment mais à l'état global, à l'échelle du système: P, V, T, m. Cette thermodynamique obéit à un strict déterminisme c'est à dire que les mêmes causes engendrent toujours les mêmes effets, permettant ainsi la prévision quant à l'évolution du système.

La thermodynamique peut être abordée de deux manières:

a. Classique.

Il n'est nul besoin d'hypothèses sur la structure atomique puisque l'on se borne à des grandeurs d'états et d'entropie: grandeurs macroscopiques: E_i, enthalpie, entropie, E_{libre}, P, V, T.

b. Statistique.

Un système macroscopique est avant tout une association d'atomes et de molécules, et c'est pourquoi, décrire l'état par une approche statistique est synonyme des états possibles de chaque espèce atomique ou moléculaire

présente. La thermodynamique statistique cherche à expliquer les grandeurs macroscopiques et les notions de chaleur, de travail et d'entropie en les reliant directement à l'agitation moléculaire.

L'origine de T est l'agitation moléculaire de la matière.

L'origine de P est le nombre de chocs des atomes sur les parois.

Un système peut être ouvert, fermé ou isolé.

Ouvert: tous les échanges d'énergie et de matière sont possibles puisque le système est ouvert sur l'extérieur. Ce système peut être en équilibre ou non.

Fermé: échanges d'énergie avec l'environnement mais pas de matière.

Isolé: absences d'échanges.

En thermodynamique classique, l'état est défini rigoureusement "qu'à l'équilibre".

Propriétés extensives: somme des facteurs (comme pour E ou V).

Propriétés intensives: moyenne des facteurs (comme pour T, C...).

On appelle énergie du système E_i , la somme de toutes les énergies disponibles dans le système:

$E_i = E_{\text{élec}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{translation}} + \text{collisions}$.

Un travail est une forme ordonnée d'énergie.

Pour un piston de surface S, avec P pour pression et d pour distance:

$$F = PS$$

$$W = Fd = PSd$$

Comme $Sd = V$, nous avons:

$$W = PV.$$

Q: chaleur: forme d'énergie non ordonnée, liée à l'agitation moléculaire sensée cesser au zéro absolu (3e principe). Q est la résultante des E_c individuelles.

1e principe (principe de la conservation de l'énergie): E_i d'un système fermé (isolé) est constante. Ce principe en représente l'aspect thermique, il y a équivalence quantitative de l'énergie thermique (chaleur) et des autres formes d'énergie.

2e principe: Il fournit une information sur le genre de processus qui aura lieu dans le système. S'il est possible de transformer intégralement une quantité correspondante d'énergie mécanique, électrique ou chimique en chaleur, l'inverse n'est pas forcément possible.

Forme microscopique: Abandonné à lui-même, un système fermé tend vers le plus grand désordre possible, l'entropie augmente pour tendre vers une valeur maximale synonyme de désordre maximum car l'entropie est le degré de désordre des atomes et molécules.

Rq: L'entropie nulle équivaut au cristal parfait au zéro absolu: c'est l'ordre absolu.

Équation d'État: La convention de signes impose un "+" quand le système reçoit de l'énergie et un "-" quand il perd de l'énergie.

Rq: L'effet Joule est l'inverse de l'effet thermoélectrique.

Ei: $\Delta E = \Delta Q - \Delta W$

L'enthalpie (Cf Carnot) correspond à toute l'énergie disponible par le système:

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P = \Delta Q - \Delta W + V\Delta P$$

Entropie (2e principe): caractérise la qualité de la chaleur par T et se note S:

$$\Delta S = \Delta Q/T$$

Elibre (=Elibre de Gibbs= enthalpie libre); équation d'État:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T - \Delta W$$

Rq: Ecalorifique ne peut jamais être entièrement transformée en Eméca d'où le déficit statistique de l'entropie (Boltzmann):

$$S = K \ln \Omega$$

Avec K la constante de Boltzmann (= R/N_A , où R est la cst des gaz parfaits et N_A la cst d'Avogadro. $K = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, montre que l'unité d'entropie est le joule par kelvin (J/K)). Ω le nombre de complexion (=maximum d'états possibles) avec les coordonnées spatiales et quantité de mouvement que peuvent prendre les molécules; c'est par définition le nombre de façons différentes d'arranger les atomes dans l'échantillon pour la même énergie totale.

S caractérise le désordre et prend spontanément une valeur maximale.

Ex: Supposons 20 molécules formant un cristal parfaitement ordonné (donc $\Omega = 1$) dans lequel les molécules sont toutes orientées dans la même direction et que la température est nulle ($T = 0$, zéro absolu), c'est à dire que tous les mouvements sont figés.

$$S = K \ln \Omega = K \ln 1 = K \ln 0 = 0.$$

Supposons maintenant que chaque molécule puisse être orientée dans deux directions du solide. Comme chacune des 20 molécules peut avoir deux orientations, le nombre total d'arrangements est:

$$S = K \ln \Omega = K \ln 2^{20} = K.(20 \ln 2) = 1,9 \times 10^{-22} \text{ J/K.}$$

Si ce solide contenait une mole de CO (c'est à dire $6,02 \times 10^{23}$ molécules), son entropie serait:

$$S = K.(6,02 \times 10^{23} \ln 2) = 5,76 \text{ J/K.}$$

2. États physique de la matière.

2.1 Agitation moléculaire.

Mouvement Brownien (Brown, 1827): Mouvement désordonné indéfini, exprimant la tendance des molécules à s'éloigner les unes des autres, qui ne cesse qu'au zéro absolu.

Il est proportionnel à T mais inversement proportionnel à la viscosité et à la taille de la particule.

Les différents états de la matière dépendent de l'agitation moléculaire et des forces intermoléculaires (IM).

2.2 État gazeux.

État dispersé, dépourvu de toute structure avec des forces IM négligeables, ce qui explique la grande distance entre les molécules et la propension à occuper tout le volume.

2.2.1 Les gaz parfaits.

Conditions:

Molécules= points immatériels.

Sans interactions mutuelles (forces nulles).

Seule l'énergie de translation existe après un choc.

$E_1 + E_2$ avant le choc devient $E_1' + E_2'$ après le choc (correspondant aux forces de répulsions).

Ni vibration, ni rotation.

Équation d'État: relation mathématique qui relie P, V et T d'un corps à la quantité considérée de ce corps.

Loi de Boyle-Marriote: $PV = nRT$

CNTP (conditions normales de T et de P): À 0°C (=273,15K) et à 760mm Hg, une mole occupe 22,4L. Et ce, quelque soit la nature du gaz ou du mélange gazeux.

Autres formulation:

Loi de Boyle (1627-1691): V inversement proportionnel à P, $PV = \text{cst}$ et $T = \text{cst}$: transformation isotherme.

Loi de Charles (J. Charles et J. Gay-Lussac): V inversement proportionnel à T, $V/T = \text{cst}$ si $P = \text{cst}$: transformation isobare.

$R = PV/nT = ((1\text{atm}).(22,4\text{L}))/((1\text{mole}).(273\text{K})) = 0,082 \text{ L} \cdot (\text{atm}/\text{K})/\text{mol} = 8,3\text{J}/\text{K}/\text{mol}$.

$1\text{L} = 1000\text{cm}^3 = 1\text{dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$.

$1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$.

$1\text{atm} = (1,013)10^5 \text{ N}/\text{m}^2 = 101\,325\text{N}/\text{m}^2 = 760\text{mm Hg} = 760 \text{ Torr}$.

Mélange gazeux: loi de Dalton.

Soit deux enceintes contenant deux gaz différents. Une fois la communication faite, chaque gaz occupe $V_1 + V_2$. Ainsi:

$$P(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT$$

Fraction molaire d'un gaz: rapport du nombre de moles de chaque gaz au nombre total de moles du mélange:

$$X_i = n_i / (\sum n_i) = n_i / n$$

Fraction volumique d'un gaz:

$$V_i / V_{\text{total}}$$

Pourcentage en volume du gaz considéré:

$$100 \cdot V_i / (\sum V_i) = (V_i / V) 100$$

Nous avons:

$$V_i / V = n_i / n$$

Pression partielle (P_p).

Définition: La P_p d'un constituant d'un mélange gazeux est égale à la pression qu'aurait ce constituant s'il était seul dans le volume total.

$$P_{p1} = (n_1 RT) / (V_1 + V_2) = P \cdot X_1 = P(n_1 / n) = P(V_1 / V)$$

$$P = P_{p1} + P_{p2}$$

$$P_{p1} / P = n_1 / n, P_{p2} / P = n_2 / n, \dots$$

$$\text{Soit } P_{p1} = (n_1 / n)P = X_1 \cdot P \text{ et } P_{p2} = X_2 \cdot P.$$

Loi de Dalton: La pression d'un mélange de plusieurs gaz est égale à la somme des P_p des différents gaz occupant tout le volume.

Exemple: $P = 760 \text{ mmHg}$

Air inspiré sec: Fraction molaire d' $O_2 = 21\%$ donc P_p d' $O_2 = 21\%$ de la pression totale (760 mmHg) soit 160 mmHg . $F_{N_2} = 79\%$ et $P_{N_2} = 600 \text{ mmHg}$. $F_{CO_2} = 0\%$ et $P_{CO_2} = 0 \text{ mmHg}$.

Air expiré: $F_{O_2} = 17\%$ et $P_{O_2} = 130 \text{ mmHg}$. $F_{N_2} = 79\%$ et $P_{N_2} = 600 \text{ mmHg}$. $F_{CO_2} = 4\%$ et $P_{CO_2} = 30 \text{ mmHg}$.

Concentration molaire: à un instant donné pour une température donnée:

$$n_i / V$$

Gaz réels.

Comportement s'écartant de celui des gaz parfaits. On peut écrire:

$$PV = RT + bP + cP^2$$

Avec b et c des coefficients correctifs. Ceci signifie que les volumes des molécules ne sont plus négligeable par rapport au volume du gaz et que les molécules interagissent entre elles.

Équation de Van der Waals:

$$(P + \pi).(V - b) = RT$$

Avec π la Pi générée par les interactions entre les différentes molécules de gaz (expression des liaisons IM), et b le covolume (expression du volume propre des molécules).

Rq: Si "n" ne figure pas dans l'équation de Van der Waals c'est parce qu'il est sous entendu dans le covolume "b".

Rq: Le comportement des gaz réels s'écartent d'autant plus de celui des gaz parfaits que la température diminue et la pression augmente.

2.3 État liquide.

Le liquide est un fluide, il ne diffère de l'état gazeux que par une agitation thermique plus faible.

La distance entre les molécules est 1000 fois plus petite (à P normale).

Les forces IM deviennent très importantes d'où la cohésion, l'incompressibilité et un certain degré d'organisation.

2.3.1 Propriétés.

Fluide: obéit à l'équation de Van der Waals.

Condensé: distance IM petite.

Absence d'expansion: une masse de liquide a un volume défini, les molécules s'attirent suffisamment pour rester voisines.

Absence de forme défini: cohésion insuffisante pour empêcher les molécules de glisser les unes par rapport aux autres; le liquide prend la forme du récipient.

2.3.2 Incompressibilité.

Forces dans les liquides (forces électrostatiques): Force de Pauli (répulsive) et force de Van der Waals (attractive). Les deux se compensent en r_0 , mais à r faible, les forces sont grandes.

r est la distance entre les charges. r_0 n'est pas le centre du dipôle, mais le point d'équilibre (ne dépend pas des distances mais des charges et de ce fait peut se trouver plus proche du + que du - ou inversement).

Forces d'attraction: le centre de gravité des charges positives et négatives ne coïncide pas; les molécules sont des dipôles:

$$F (1/r^7)$$

Forces de répulsions: très faible rayon d'action. Interaction électrostatique des deux noyaux et interpénétration des nuages électroniques. Le principe de Pauli interdit l'introduction de nouveaux électrons sur les couches internes déjà saturées des atomes:

$$F (1/r^{13}) \text{ mais très intense.}$$

2.3.3 Pression pour un liquide.

$$P = F/S = (V \rho g)/S = (Sh \rho g)/S = h \rho g$$

Avec P en atm, h la hauteur de la colonne d'eau en m, ρ la masse volumique en Kg/m^3 et g l'accélération de la pesanteur de $9,8\text{m/s}^2$.

Rq: $10^5 \text{Pa} = 10\text{m d'eau} = 1\text{bar} = 1\text{Kg/cm}^2$.

À la surface de l'eau, 1bar, à 10m il y a 2bar....

2.3.4 Viscosité.

Les molécules peuvent subir des mouvements d'ensemble sous des influences diverses (pesanteur, forme du récipient,...). Mais, dans ces mouvements, toutes les molécules ne se déplacent pas à la même vitesse.

Si l'on coupe le fluide en différents plans, la couche à la surface du verre par exemple coulera plus vite qu'une couche en profondeur si l'on incline le verre.

Rq: Les plans en contact avec les parois sont ralentis. Ainsi, dans un récipient, le gradient de vitesse est le plus élevé au centre du récipient et faible vers les parois.

L'huile paraît plus épaisse, plus visqueuse que l'eau. La résistance à l'écoulement traduit l'existence de forces internes, expression des forces de cohésions IM qui s'oppose aux mouvements relatifs des molécules.

Rq: Les liaisons hydrogène par exemple sont une cause de plus grande viscosité. Notons que la viscosité de l'eau à 100°C est réduite au sixième de sa valeur à 0°C .

2.3.5 État solide.

Forces de cohésions très fortes.

Absence de glissement donc l'on ne parlera pas de viscosité.

Gaz parfaits: les molécules sont indépendantes, la viscosité est nulle.

Coefficient de viscosité (fluide) en régime laminaire (écoulement fluide, par opposition au régime turbulent):

$$F/S = F(dv/dx) = \eta S(dv/dx)$$

Avec F la force de frottement, S la surface, η le coefficient de viscosité qui est une M/L.T , et dv/dx le gradient de vitesse.

Rq: M/L.T désigne une masse en Kg, une longueur en mètre et un tps en seconde.

Rq: Avant le SI, il y avait le CGS (centimètre, gramme, seconde) où un poise était l'unité reconnue. Poiseuille équivaut à Pa/s ou Kg/m.s .

1 Poiseuille = 10 poises = $1\text{Kg/m.s} = 1\text{Pa/s}$.

Quand T augmente, les forces de cohésions diminuent donc η diminue.

Loi de Stokes: module dans un liquide soumis à une force motrice constante (en mouvement). Viscosité \rightarrow forces de frottements.

$$[F] = 6 \pi \eta r v \text{ (mobile sphérique).}$$

Avec η la viscosité, r le rayon et v la vitesse de déplacement.

Pourquoi la masse n'intervient pas? Cf Archimède (287-212 av JC).

Un élément de fluide F de volume V et de densité ρ_F a un poids:

$P_F = m_F g = \rho_F Vg$ donc la poussée contraire qui équilibre vaut $B = \rho_F Vg$.

La loi de Stokes applicable dans trois techniques de séparation: sédimentation (processus naturel), centrifugation (accélération) et électrophorèse (lié aux charges électriques).

2.3.6 Phénomènes de surface.

Essentiel dans les tissus vivants, c'est une conséquence directe de l'existence des forces IM, dépendant de la tension superficielle.

À T donnée.

Équilibre: P_{vap} est max

n moles = n moles
de $1 \rightarrow 2$ de $2 \rightarrow 1$

$P_{vap} \text{ max} = P$ de vapeur saturante.

2.3.7 Vaporisation: conséquence de l'agitation moléculaire.

Les molécules ont des vitesses diverses. Certaines ont une énergie suffisante pour quitter la phase liquide.

La pression de vapeur est la pression des molécules qui sont passées en phase gazeuse.

Rq: Il y a une pression de vapeur saturante lorsque le maximum est atteint (à T et P données).

La pression de vapeur d'un liquide est la pression exercée par sa vapeur lorsque les deux phases sont en équilibre dynamique.

La pression de vapeur augmente avec la température. La vaporisation a toujours lieu à la surface du liquide car les molécules y ont moins de voisins: les interactions sont donc plus faibles à la surface du liquide qu'en son sein et l'arrachement des molécules y est plus facile. Pour la même raison, un liquide dont les forces IM sont grandes ne connaîtra qu'une faible valeur de pression de vapeur.

La température critique d'une substance est la température au-dessus de laquelle cette substance ne peut pas exister sous forme liquide.

2.4 État solide.

Structure cristalline puisque disposition régulière en 3D et état ordonné.

Place des molécules définie.

Cristallographie: 14 dispositions (forme cubique (sel), hexagonale (glace),...).

Seuls facteurs de désordre: vibration et rotation partielle des molécules sur elles.

La coordinence d'un atome d'un solide est le nombre de ses plus proches voisins.

Si l'on élève la température de l'expérience, le solide passera par une phase pâteuse avant de passer en phase liquidienne; c'est une évolution progressive.

2.5 Cristaux liquides.

À T donnée, phase intermédiaire entre l'état liquidien et solide présentant à la fois certaines caractéristiques de l'état cristallin et liquide.

2.6 Forces de cohésions.

Selon la nature des forces de liaisons:

Cristaux atomiques ou covalents: diamant (liaisons covalentes entre les atomes).

Cristaux ioniques (forces électrostatiques coulombiennes).

Cristaux métalliques (atomes unis par l'ensemble des électrons délocalisés et la direction des forces n'est pas spatialement définie).

Cristaux moléculaires (la glace est caractérisée par l'importance des liaisons hydrogènes).