

Fiche N°1 : Rappels de thermodynamique et diffusion.

- **Energie interne U** : L'énergie interne est la somme de toutes les énergies cinétiques (agitation moléculaire) et potentielles (interaction entre les particules) des particules constituant le système.

$$U = \sum (E_{c \text{ translation, rotation, vibration}} + E_p)$$

L'énergie interne est une **fonction d'état**.

Premier principe : $dU = dW + dQ$

- **Enthalpie H** : L'enthalpie H est également une **fonction d'état**.

$$H = U + PV$$

$$dH = dQ \quad (\text{à pression constante})$$

A l'intérieur du système :

- Pour les réactions **consommant** de la chaleur Q (**endothermiques**), on a $\Delta H_p \geq 0$.
- Pour les réactions **dissipant** de la chaleur Q (**exothermiques**), on a $\Delta H_p \leq 0$.

- **Entropie S** : L'entropie S augmente si le système tend vers l'équilibre (**3^{ème} principe**). Ce processus est **IRREVERSIBLE**.

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

- **Energie libre G** : L'énergie libre G est donnée par la relation : $G = H - TS$

Si on passe donc **SPONTANEMENT** d'un système 1 caractérisé par H_1 G_1 S_1 , à un système 2 caractérisé par H_2 G_2 S_2 , on aura : $H_2 < H_1$; $S_2 > S_1$; $G_2 < G_1$.

Pour parler de spontanéité, il suffit de montrer que l'enthalpie libre G diminue, soit $\Delta G < 0$.

Si le système est à **température constante**, on aura : $dG = VdP$

On peut donc affirmer que **la variation de l'énergie libre est équivalente à la variation de pression, à température constante**.

$$G = G_0 + nRT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

L'énergie libre molaire est donnée par la relation : $g = g_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$

- **Potentiel chimique** : L'énergie libre molaire est le potentiel chimique.

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln(C_i)$$

- **Diffusion** : $\bar{l} = \bar{v} \tau$; avec \bar{l} le libre parcours moyen et \bar{v} la vitesse quadratique moyenne.

$$\bar{E}_c = \frac{3kT}{2}$$

$$P = \frac{2}{3} n \bar{E}_c$$

Constante de diffusion : $D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{\bar{l}^2}{2\tau} = -L \frac{RT}{C} = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v}$; $Dx\sqrt{M} = \text{constante}$

Relation de **STOKES** : $f = 6\pi\eta r$

2^{ème} loi de **FICK** : $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$

Débit : $\Delta J = \frac{\partial n}{\partial t} = \phi_x S = -D x S \frac{\partial C}{\partial x}$ **LOI DE FICK** ; débit électrique : $J_e = \frac{dq}{dt}$

Le **transfert électrique** correspond à une diffusion des **ions** à travers un conducteur.

Mobilité molaire électrique : $u = ZFJ$; intensité $i = z \frac{dq}{dt}$; conductivité électrique $\sigma = \frac{1}{\rho}$

Flux : $\phi = \frac{J}{S} = \frac{\partial n}{\partial t} \frac{1}{S} = -D \frac{\partial C}{\partial x}$

Flux d'électrons : $\vec{\Phi} = \frac{\vec{i}}{S} = \frac{1}{S} \frac{dq}{dt} = \frac{-\partial V}{\partial x} = \sigma x \vec{E}$

Conductance : $L = \frac{C}{N_0 f}$

- **Dialyse** : La diffusion à travers une membrane (dite dialysante) est la dialyse. La membrane laisse passer les petites molécules et retient les grosses.

$\frac{D}{\Delta x}$ est la perméabilité diffusivité de la membrane et Δx l'épaisseur de la membrane. La perméabilité dépend donc de la **diffusibilité d'un soluté** particulier et de l'**épaisseur de la membrane**.

Les méthodes de dialyse sont :

- La dialyse péritonéale.
- L'utilisation d'un rein artificiel.

- **Filtration** : La filtration est une diffusion à travers une membrane sous l'effet d'une différence de pression. Cette migration est limitée par le diamètre des pores. On appelle ultrafiltration le tamisage à l'échelle moléculaire.

Loi de Poiseuille (débit de solvant) : $J = \frac{dV}{dt} = \frac{-\pi \Delta P r^4}{8 \eta l} n = -K_f x \Delta P$

K_f est la perméabilité hydraulique et $K_f = \frac{\pi x r^4}{8 \eta l} n$

Pour le soluté, on parle de coefficient de tamisage ou de **transmittance** T tel que :

$$C = T C_0$$

Si T = 1 : le soluté traverse la membrane comme le solvant.

- **Osmose** : L'**osmose** est une diffusion de **solvant** à travers une membrane.

Ce document, ainsi que l'intégralité des cours P1, sont disponibles gratuitement sur <http://coursplbichat-larib.weebly.com/index.html>