

# Présentation de la Chimie Générale

Votre professeur: Jérôme Golebiowski

Heures de cours

dispensées: entre 12 et 16

Son cours: 5 chapitres (2 sur l'atomistique, 1 sur la thermodynamique, 1 sur les équilibres chimiques)



Son ouvrage:

Contient son cours en intégralité



Vos tuteurs:



**Jérémie Benoit aussi connu sous le nom de Mister J**

**Nicolas Rive Le Gouard aussi connu sous le nom de RLG**

*Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite*



# Thermodynamique

Tut' rentrée

# I-Le système

- Système **ouvert** : **échange de matière et d'énergie** avec le milieu extérieur (ex : cellule)
- Système **fermé** : **échange** seulement de l'**énergie** avec le milieu extérieur
- Système **isolé** : **aucun échange** avec le milieu extérieur (principe du thermos)
- **Remarque:** **L'énergie reçue par le système** est comptée de manière **positive** et celle cédée est comptée de manière négative.

Description du système à l'aide de variables d'état:

Les variables d'état sont mesurables et de 2 types:

- Les **variables extensives** sont **proportionnelles** à la quantité globale de matière du système. (m, V)
- Les **variables intensives** sont **indépendantes** de celle-ci (p, T, P)

**Remarque:** elles sont reliées par l'équation d'état

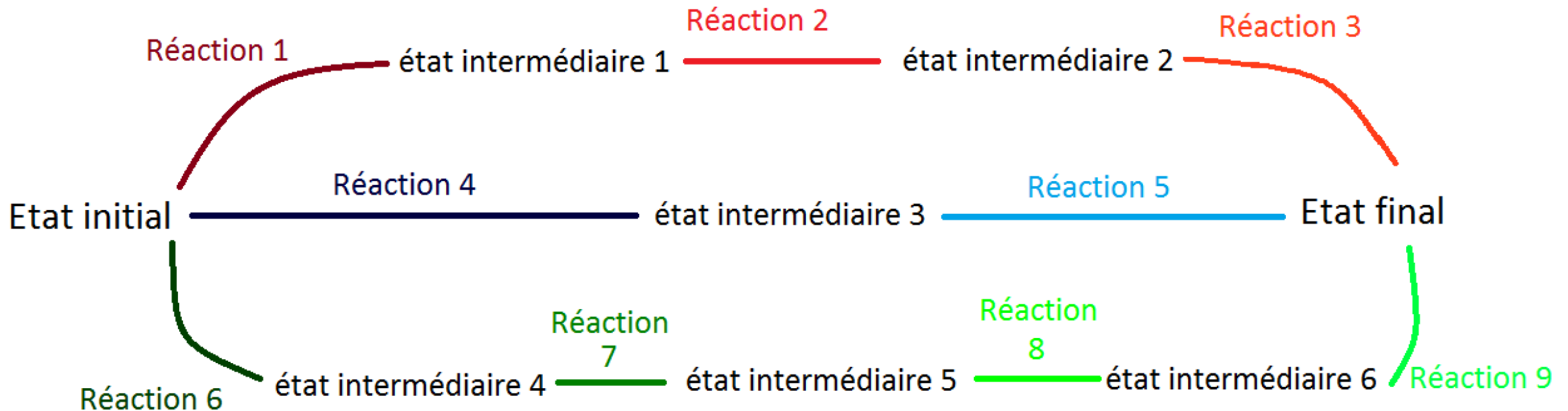
$$PV = nRT$$

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

# Fonctions d'état

Elles ne dépendent que des variables d'états

Leurs variations ( $\Delta X$ ) ne dépendent **que de l'état initial et final**.

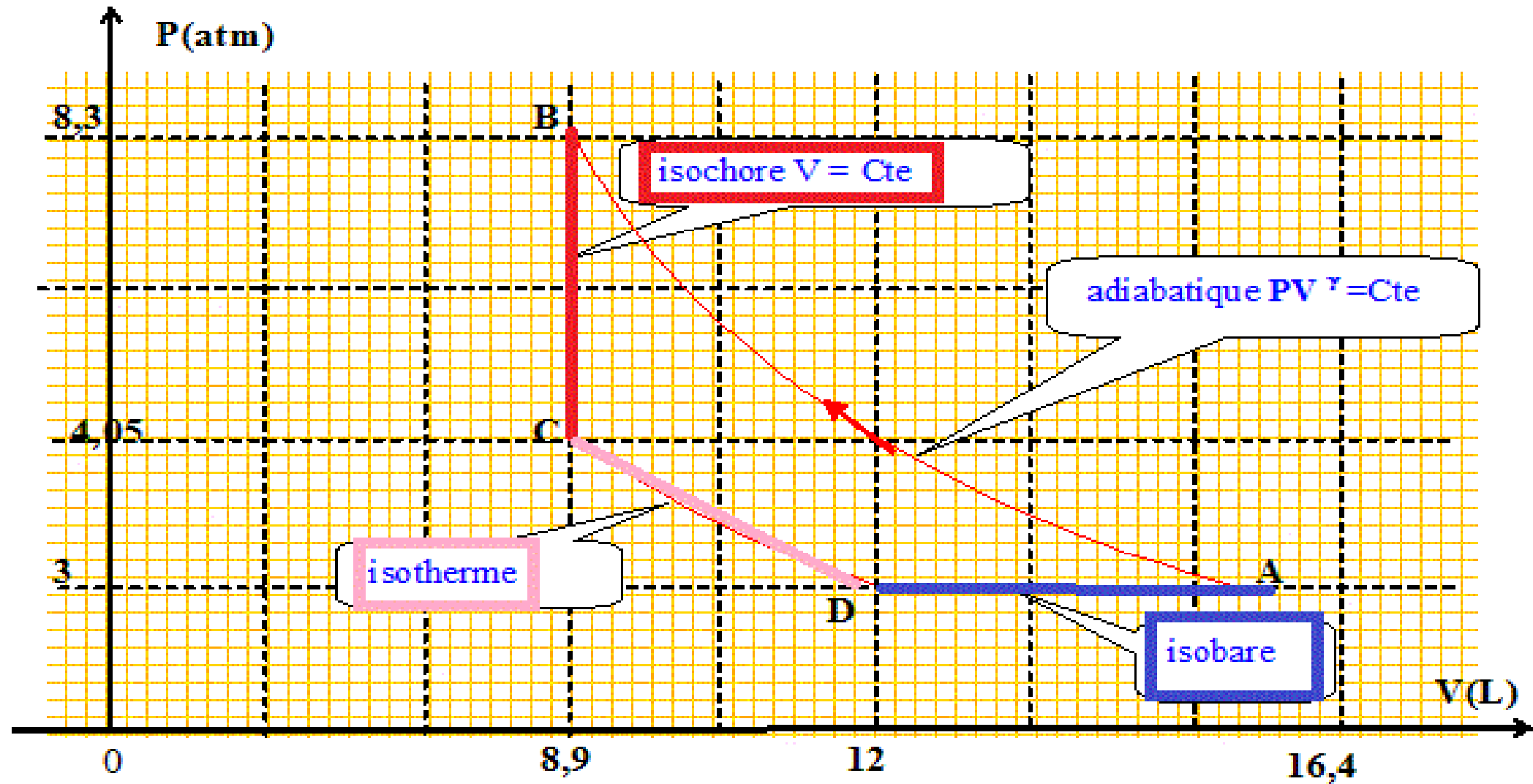


# transformation

On dénombre 4 transformations que peut subir le système :

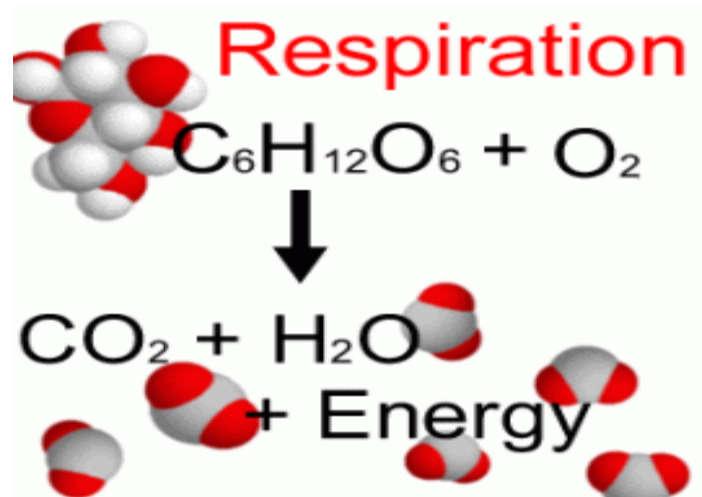
- **Adiabatiques** : transformations **sans échange de chaleur**
- **Isothermes** : transformations à **température constante**
- **Isobares** : transformations à **pression constante**
- **Isochores** : transformations à **volume constant**





# Réaction de combustion (à connaître)

- Production d'eau **liquide** et de dioxyde de carbone sous forme **gazeuse** à partir d'un réactif (le plus souvent un hydrocarbure  $C_xH_{(2x+2)}$ ) et de dioxygène
  - Exemple:  $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$





# Comparaison des différentes réactions chimiques

- On définit pour cela des états standards.
- **L'état standard**: l'état du constituant considéré à la pression standard (1bar) et à une température donnée.

Remarques:-**il en existe plusieurs à une même température**, comme l'eau à 298 K qui peut être sous forme gazeuse ou liquide...

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$$



# Etat standard de référence

- Etat le plus stable du constituant à la pression standard et à la température donnée. **Il n'en existe qu'un seul pour une pression et une température donnée.**
- Pour les éléments gazeux à 298 K on prendra l'état standard de référence du gaz parfait diatomique:

**Hydrogène  $H_2(g)$**

**Azote  $N_2(g)$**

**Chlore  $Cl_2(g)$**

**Oxygène  $O_2(g)$**

**Fluor  $F_2(g)$**

**Remarques:** Il existe des exceptions comme pour l'Iode  $I_2(s)$ , le Brome  $Br_2(l)$  et plus important le Carbone  $C(s)$  ou  $C(gr)$ . L'état standard de référence est très utile pour calculer l'enthalpie de formation de corps plus complexe.



*Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite*

## II-La conservation de l'énergie

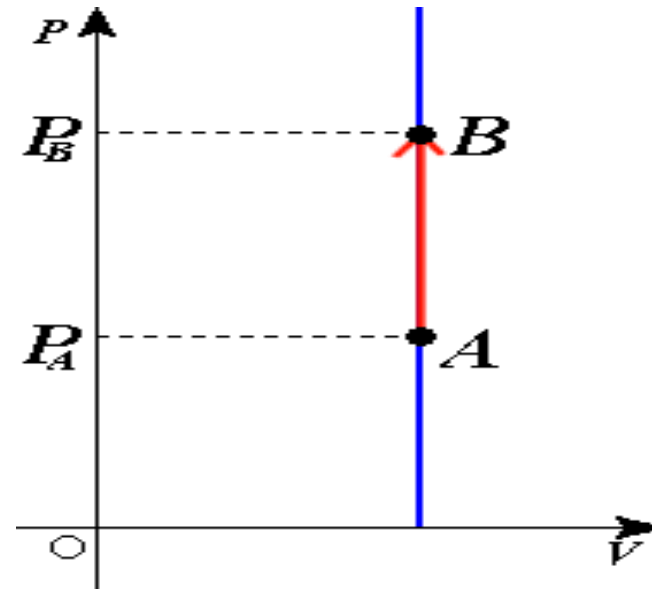
2 fonctions d'état : **énergie interne U** et **enthalpie H**

- *Rappel:* les fonctions d'état ne dépendent que de l'état initial et final, pas du chemin parcouru

**Remarque:** l'unité utilisée pour l'enthalpie H et l'énergie interne U est le Joule J mais aussi le calorie ( $1\text{cal} = 4,18\text{J}$ ).

# L'énergie interne

- Pour une **transformation isochore** on utilisera **l'énergie interne**:  
 $\Delta U = Q_v \rightarrow$  seulement échange d'énergie sous forme de chaleur



# L'enthalpie H

- On obtient alors pour une **réaction isobare**:  $\Delta H = Q_p \rightarrow$  variation d'enthalpie = chaleur échangée au cours de la transformation
- Utiliser le plus souvent en biologie (en biochimie notamment ) car adaptée aux réactions isobares, la pression étant un facteur stable dans le milieu biologique au cours d'une réaction chimique.



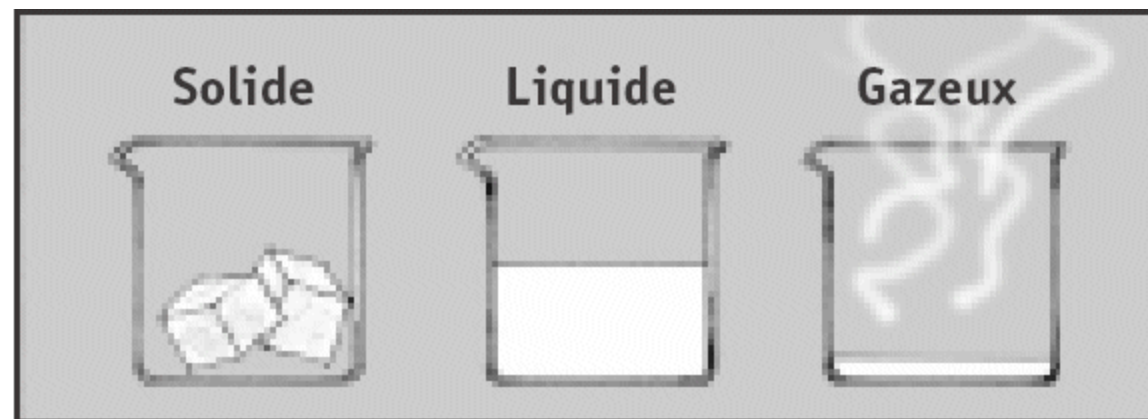
# Relation entre l'énergie interne et l'enthalpie

- $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{gaz}}$

Réaction isotherme et gaz considérés comme parfaits:

→  $\Delta H = \Delta U + RT \Delta n_{\text{gaz}}$

Remarque: si pas de composés gazeux au sein de la réaction  $\Delta H = \Delta U$



# Capacité calorifique massique

Définition: quantité de chaleur nécessaires à apporter à **1 kilogramme** d'un corps pur à pression ou volume constant, pour **augmenter sa température de 1 K**.

A pression constante:

$$Q_p = m c_p \Delta T$$

A volume constant:

$$Q_v = m c_v \Delta T$$

Remarque:  $c_p$  et  $c_v$  s'expriment en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$Q_p$  et  $Q_v$  s'expriment en **Joule**

# Capacité calorifique molaire

- Définition: quantité de chaleur nécessaires à apporter à **1 mole** d'un corps pur à pression ou volume constant, pour **augmenter se température de 1 K**.

A pression constante:

$$Q_p = n C_p \Delta T$$

A volume constant:

$$Q_v = n C_v \Delta T$$

Remarque:  $C_p$  et  $C_v$  s'exprime en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$

# Exception des gaz parfaits

La transformation n'a pas forcément lieu à volume constant ou pression constante mais l'on peut écrire:

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

*Rappel:  $Q_p = \Delta H$  et  $Q_v = \Delta U$*

Et pour une phase condensée (liquide/solide) on peut même écrire:

**$\Delta H = \Delta U = n C \Delta T$**  Ici  **$C = C_p = C_v$**  Il s'agit de  **$C$** , la capacité calorifique molaire  
 $\Delta H$  et  $\Delta U$  ne dépendent donc que de la température.

# Grandeur standard de réaction

- On attribue à chaque réaction pour une température donnée et à la pression standard une enthalpie standard de réaction propre  $\Delta_r H^0$  tout comme une énergie interne standard de réaction spécifique  $\Delta_r U^0$
- $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \Sigma \nu_{(gaz)}$

Avec  $\Sigma \nu_{(gaz)}$  : somme des coefficients stœchiométriques des composés gazeux de la réaction

Remarques:  $\nu_{réactif(g)} < 0$  et  $\nu_{produit(g)} > 0$

$\Delta_r H^0$  en  $J \cdot mol^{-1}$

# Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$

A température et pression constante, la chaleur de réaction ( $Q_{RP}$ ) équivaut à l'enthalpie standard de réaction ( $\Delta_r H^0$ ), on peut alors faire l'extrapolation suivante:

- $\Delta_r H^0 > 0$  : réaction **endothermique** (absorbe de la chaleur)
- $\Delta_r H^0 = 0$  : réaction **athermique** (sans échange de chaleur)
- $\Delta_r H^0 < 0$  : réaction **exothermique** (cède de la chaleur)



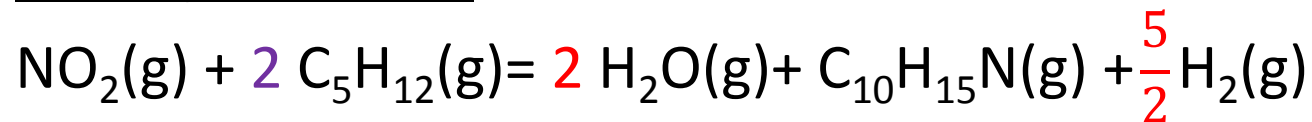
# Loi de Kirchhoff

- Permet de connaître n'importe quelle enthalpie de réaction à n'importe quelle température:

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \sum C_{p,i}^0 \cdot \nu_i \cdot (T_2 - T_1)$$

Avec  $C_{p,i}^0$  : capacité calorifique molaire standard et  $\nu_i$  : coefficient stœchiométrique

Exemple(fictif):



$$\Delta_r H^0(300\text{K}) = -600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(800\text{K}) = ?$$

Données:  $C_p^0$  (en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  $\text{NO}_2(\text{g})$ :15  $\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$ :20  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ :10  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}(\text{g})$ :25  $\text{H}_2(\text{g})$ :5

$$\sum C_{p,i}^0 \cdot \nu_i = \Delta_r C_p^0 = -2 \times C_p^0(\text{C}_5\text{H}_{12}) - C_p^0(\text{NO}_2) + 2 \times C_p^0(\text{H}_2\text{O}) + C_p^0(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}) + \frac{5}{2} \times C_p^0(\text{H}_2) = 2,5$$

$$\Delta_r H^0(800\text{K}) = \Delta_r H^0(300\text{K}) + \sum C_{p,i}^0 \cdot \nu_i \cdot (800 - 300) = -600\,000 + 2,5 \times 500 = -598\,750 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

# L'effet de $C_{10}H_{15}N$



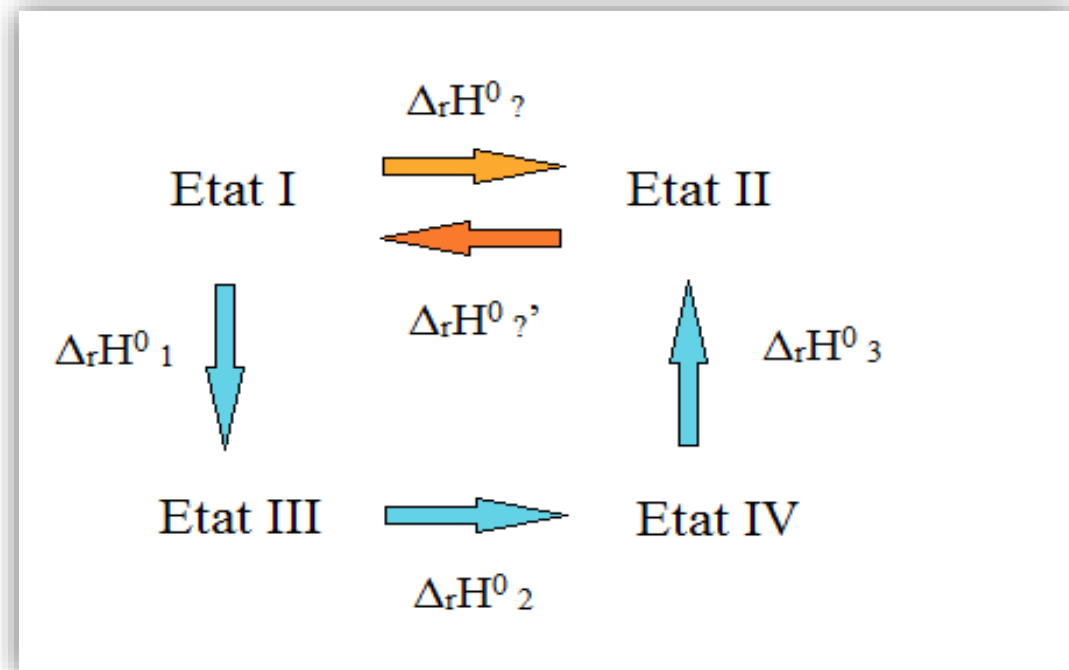
# Loi de Hess

- Il est parfois impossible de calculer  $\Delta_r H^0$ , on met donc en place un **cycle thermodynamique**:

$$\Delta_r H^0_{?} = \Delta_r H^0_1 + \Delta_r H^0_2 + \Delta_r H^0_3$$

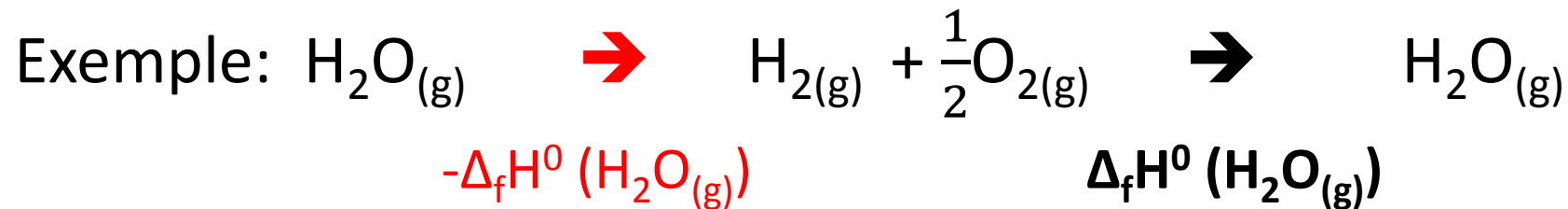
La loi de Hess s'appuie sur le 1<sup>er</sup> principe de thermodynamique et le fait est que le chemin parcouru n'importe pas.

**Remarque:** -  $\Delta_r H^0_{?} = \Delta_r H^0_{?}'$



# Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$

- Correspond à l'enthalpie standard de réaction de formation ( $\Delta_r H^0$ ) d'une espèce à partir des éléments standard de référence (diapo 9) qui la composent à une température et un état donné. Se note  $\Delta_f H^0$ .

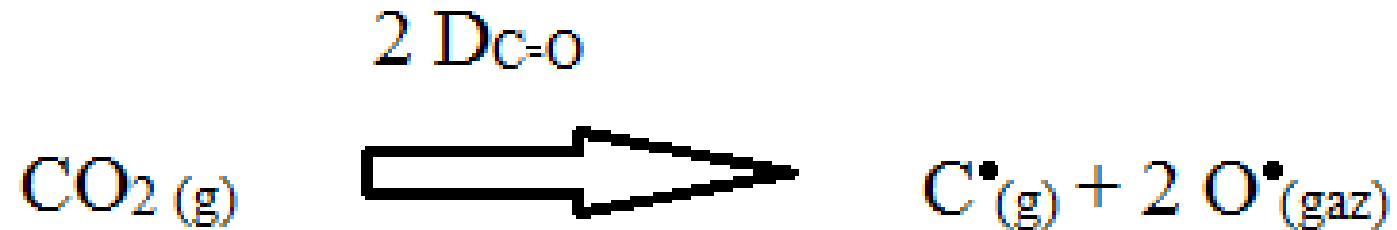


**Remarques:** L'enthalpie standard de formation d'un corps simple est nulle  $\Delta_f H^0 (\text{H}_{2(g)}) = 0$ . De plus l'enthalpie standard de formation est applicable dans un cycle de Hess:  $\sum \nu_i \cdot \Delta_f H^0_i = \Delta_r H^0$

# Energie de liaison entre 2 espèces

Energie libérée lors de la dissociation d'une mole de réactifs gazeux en deux radicaux à l'état gazeux:  $\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{H}_{(g)}$  Ici on a brisé la liaison hydrogene-hydrogene notée  $D_{\text{H-H}}$

Exemple:



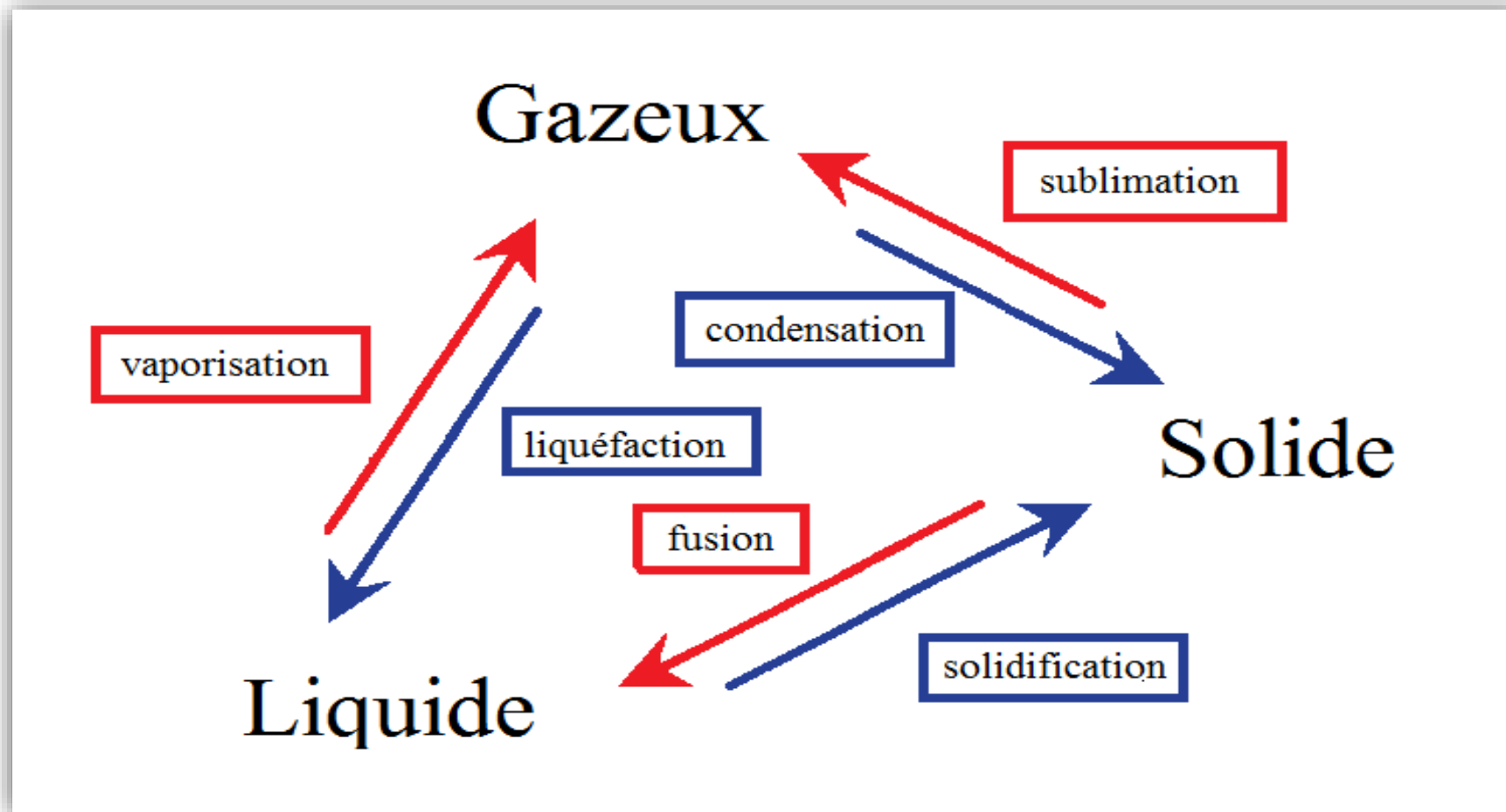
**Remarques:** l'énergie de liaison est **toujours positive** et s'exprime en  $\text{J.mol}^{-1}$  ou  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Egalement utilisable avec la loi de Hess.

# L'énergie de liaison est toujours positive!





# Enthalpie de changement d'état



# A relever

- Un changement d'état est associé à une enthalpie de changement d'état (ex:  $\Delta_{\text{vap}} H^0$  )
- Les enthalpies standards de changement d'état ne dépendent que de la température
- La condensation: passage de l'état gazeux à solide
- $\Delta_{\text{fus}} H^0 + \Delta_{\text{vap}} H^0 = \Delta_{\text{sub}} H^0$
- $\Delta_{\text{fus}} H^0 \neq \Delta_{\text{f}} H^0$
- Elles aussi utilisables dans le cycle de Hess.

# III-Le principe d'évolution

- Il s'agit du **2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique**, qui contrairement au premier permet de déterminer si une réaction est spontanée ou pas
- Nouvelle fonction d'état extensive: **l'entropie S**
- On distingue 2 réactions: réversible et irréversible



- $\Delta S_{\text{rev}}$  : variation d'entropie entre l'état initial et final
- Pour une **réaction réversible** :  $\Delta S_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow Q_{\text{rev}} = T \times \Delta S_{\text{rev}}$
- Pour une **réaction irréversible** :  $\Delta S_{\text{ir}} = S_{\text{créée}} + \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$

Cas des systèmes isolés ( $Q=0$ ):

- **$\Delta S > 0$**  la transformation sera **spontanée**
- **$\Delta S = 0$**  la transformation sera en **équilibre et réversible**

**Remarques:**  $Q$  représente la chaleur échangée au cours de la transformation. L'entropie de l'univers augmente continuellement.

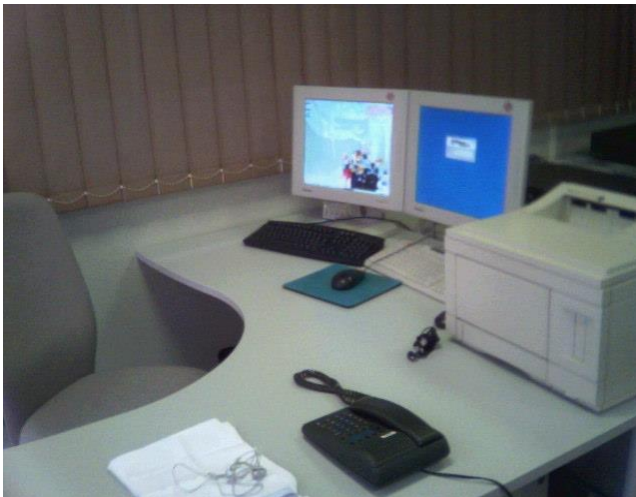
# L'entropie absolue

- L'entropie d'un corps pur, parfaitement cristallin, à 0K est nulle:

$$S_{\text{cr}}(0\text{K}) = 0$$

Cela permet d'obtenir l'entropie des corps purs à toutes les températures et par les expérimentations on a déduit que:

$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$$



# Entropie standard de réaction

$$\bullet \Delta_r S^0 = \sum v_i \cdot S_i^0 \quad \Delta_r S^0 \text{ en J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Tout comme l'enthalpie standard de réaction on applique le même principe (*rappel*:  $v_{\text{réactif(g)}} < 0$  et  $v_{\text{produit(g)}} > 0$ )

Exemple(fictif):  $\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$

Entropies molaires standards:

$\text{C}_{(s)}$ :50    $\text{O}_{2(g)}$ :205    $\text{CO}_{2(g)}$  :130

Mise en application:  $\Delta_r S^0 = +130 - 205 - 50 = -125 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$



# Enthalpie libre G

- Dans le cas d'un système non isolé une nouvelle fonction d'état extensive est nécessaire: **l'enthalpie libre G**. La variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  au cours d'une réaction:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ or } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta G = \Delta U + \Delta(PV)_{\text{gaz}} - T\Delta S$$

- A pression et température constante on peut écrire:

$$\Delta G = Q - T\Delta S \text{ (diapo 18)}$$

- Transformation **spontanée**:  $\Delta G < 0$

# Enthalpie libre molaire standard de réaction

Il suffira de connaître l'enthalpie de formation de la réaction ainsi que son entropie et d'appliquer simplement la formule:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

Et tout comme pour l'enthalpie ou encore l'entropie on peut l'intégrer à la loi de Hess:

$$\Delta_r G^0 = \sum v_i \cdot \Delta_f G^0$$

**Remarque:** une fois la réaction spontanée effectuée,  $\Delta_r G^0$  négatif alors, devient égal à 0 et la réaction n'évolue plus.



# Conclusion

Votre mission, si toutefois vous l'acceptez:

- Connaitre les formules ainsi que les définitions
- Savoir les appliquer
- Faire des exercices et QCM et les refaire !
- Ne pas hésiter à faire des schémas pour répondre aux QCM

## La chimie G des points à portée de main!

# Bonus

