

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

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite

Nicolas Rive Le Gouard aussi connu sous le nom de RLG

A still from the TV show 'Breaking Bad' showing two men, Jesse Pinkman and Walter White, sitting on a couch. They are both wearing yellow hazmat suits and respirators. They are eating and drinking. The scene is dimly lit, with a warm light source behind them.

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

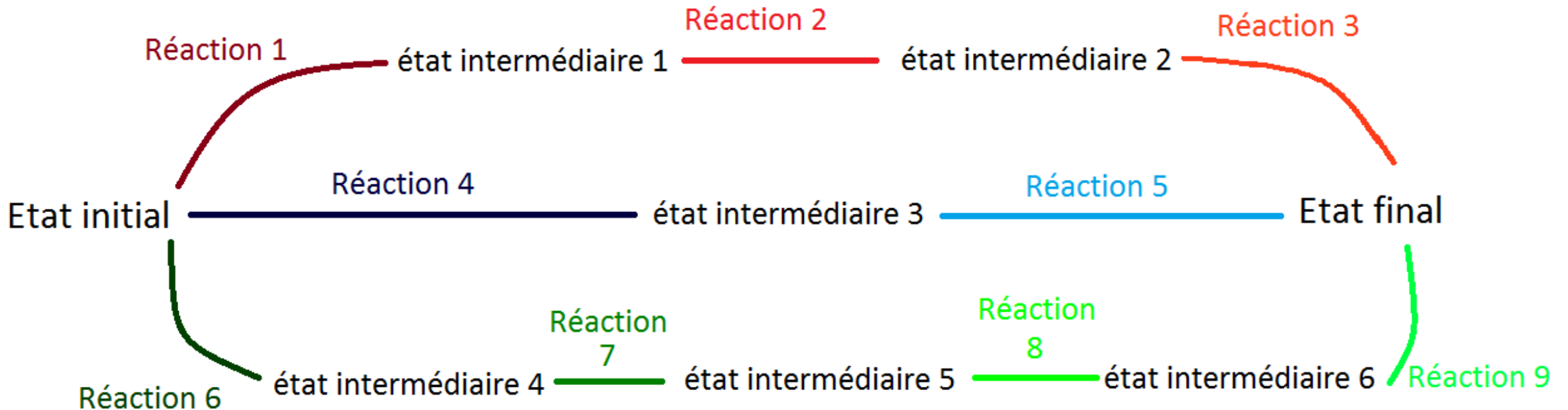
$$PV = nRT$$

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

Fonctions d'état

Elles ne dépendent que des variables d'états

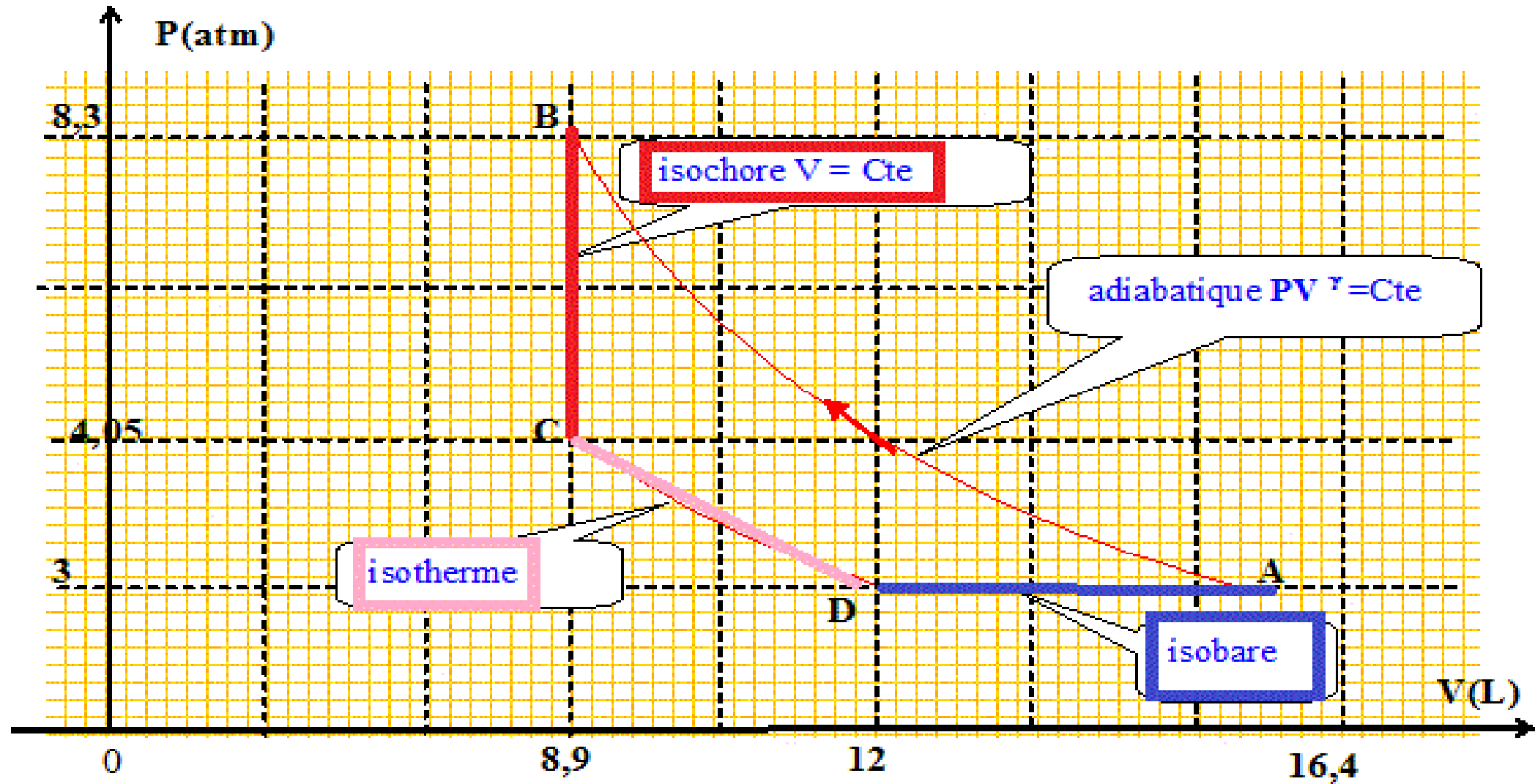
Leurs variations (ΔX) ne dépendent **que de l'état initial et final**.



transformation

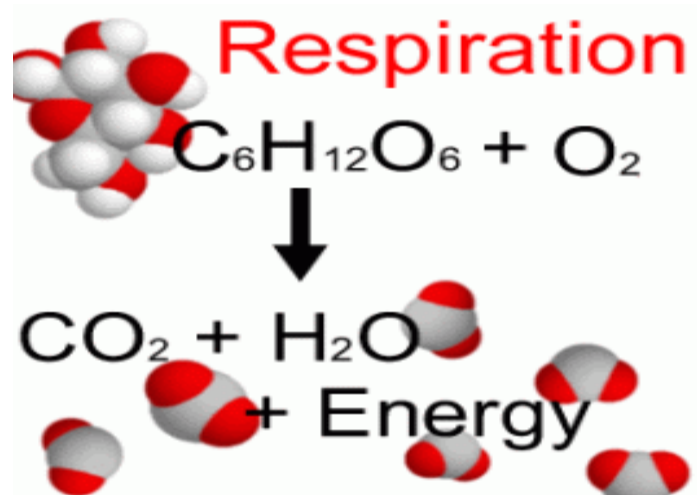
On dénombre 4 transformations que peut subir le système :

- **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 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:** $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(g)$



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 $H_2(g)$

Oxygène $O_2(g)$

Azote $N_2(g)$

Fluor $F_2(g)$

Chlore $Cl_2(g)$

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

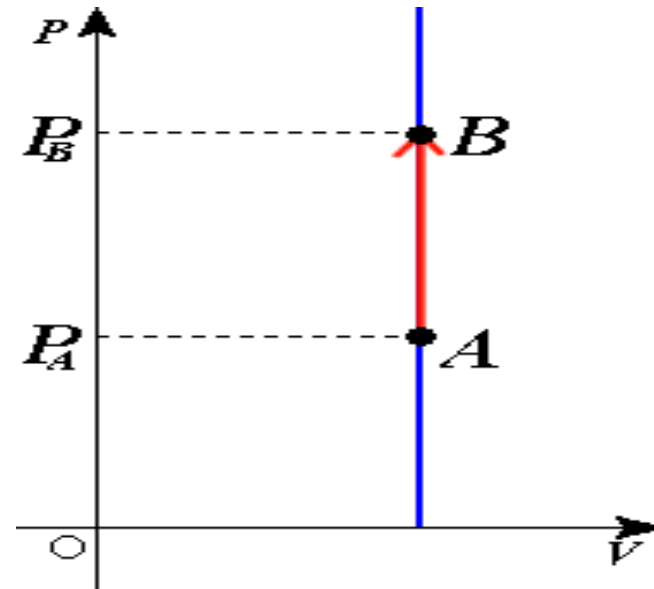
2 fonctions d'état : **énergie interne U** et **enthalpie H**

- *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 (1cal = 4,18J).

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.

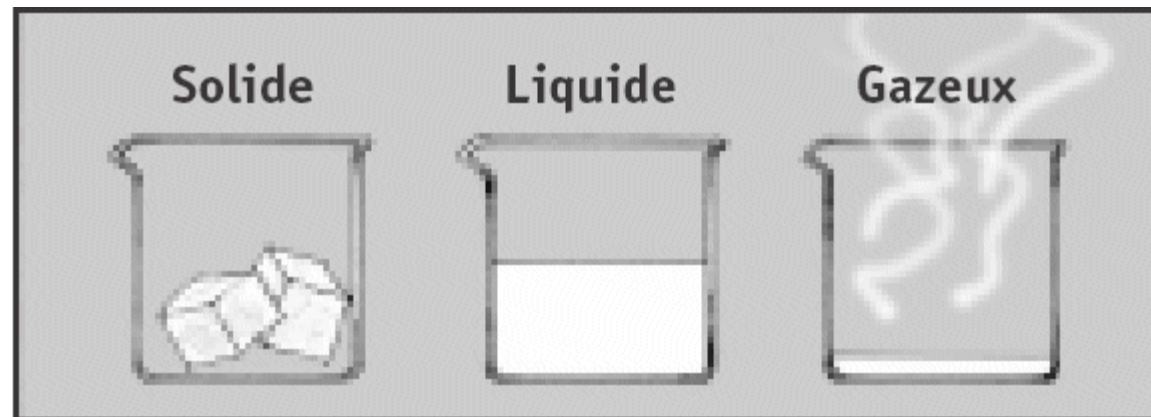
Relation entre l'énergie interne et l'enthalpie

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

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 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

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 ΔH et ΔU 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 $\Delta_r U^0$
- $\Delta_r H^0 = \Delta_r U^0 + RT \Sigma \nu_{(\text{gaz})}$

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

Remarques: $\nu_{\text{réactif}(g)} < 0$ et $\nu_{\text{produit}(g)} > 0$
 $\Delta_r H^0$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

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)

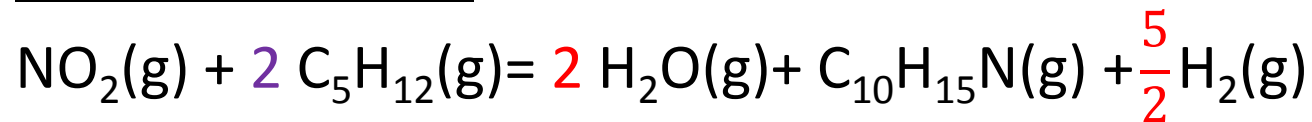
Loi de Kirchhoff

- 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 ν_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 $C_{10}H_{15}N$



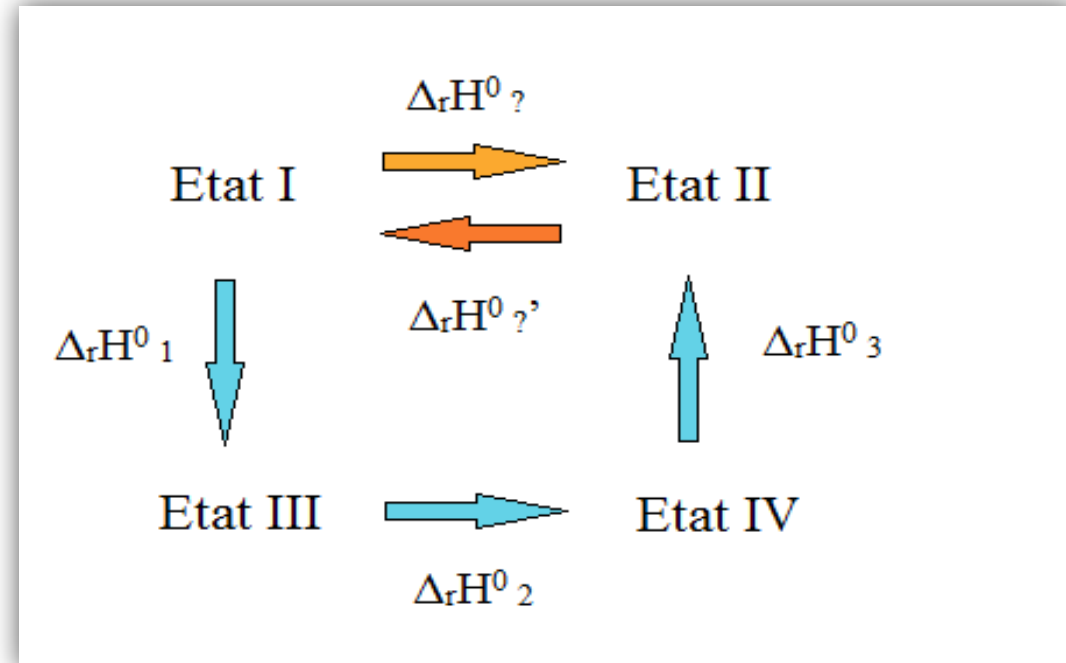
Loi de Hess

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

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

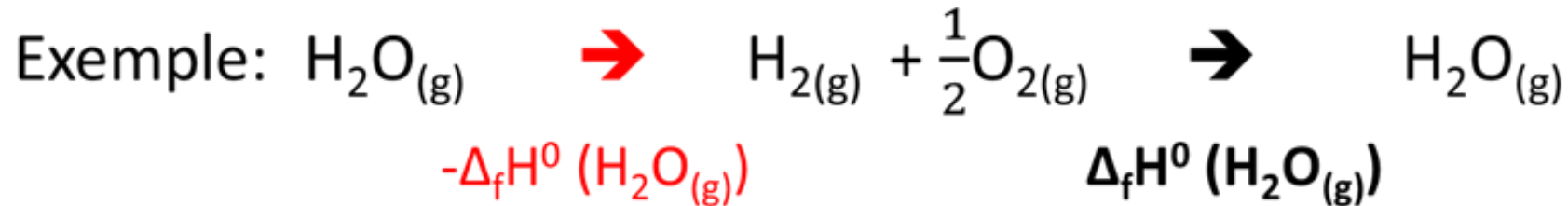
La loi de Hess s'appuie sur le 1^{er} principe de thermodynamique et le fait est que le chemin parcouru n'importe pas.

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



Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0$

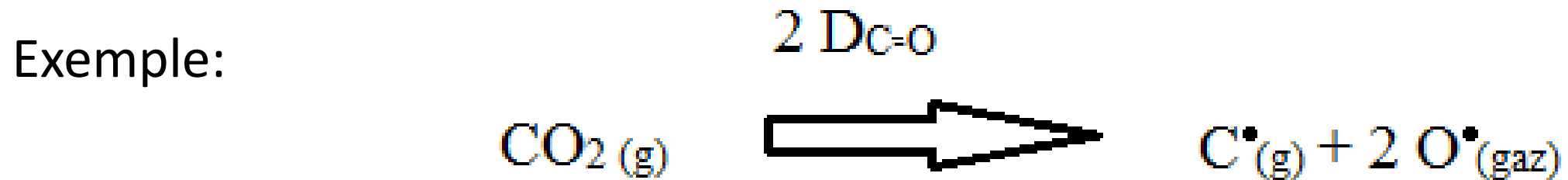
- Correspond à l'enthalpie standard de réaction de formation ($\Delta_r H^0$) d'une espèce à partir des éléments standard de référence (diapo 9) qui la composent à une température et un état donné. Se note $\Delta_f H^0$.



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: $\sum v_i \cdot \Delta_f H^0_i = \Delta_r H^0$

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 $D_{\text{H-H}}$

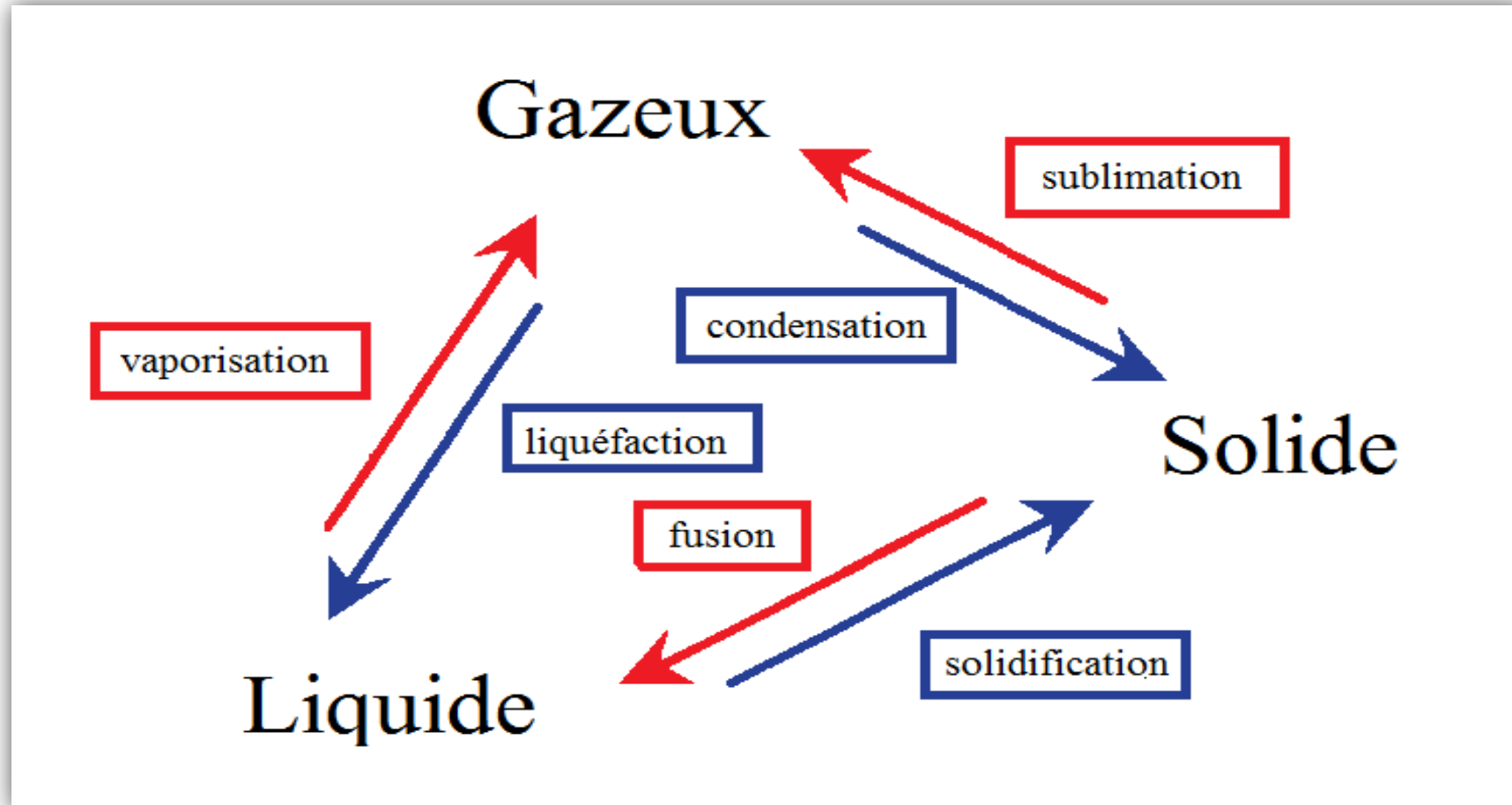


Remarques: l'énergie de liaison est **toujours positive** et s'exprime en J.mol^{-1} ou kJ.mol^{-1} . Egalement utilisable avec la loi de Hess.

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 **2nd 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



- Δs_{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:

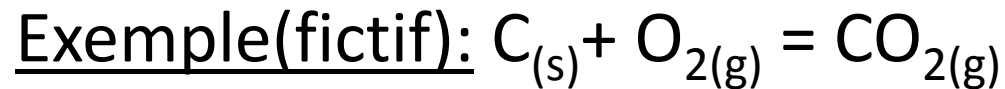
$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$$



Entropie standard de réaction

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

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



Entropies molaires standards:

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

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 ΔG 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

