

# Chimie Générale

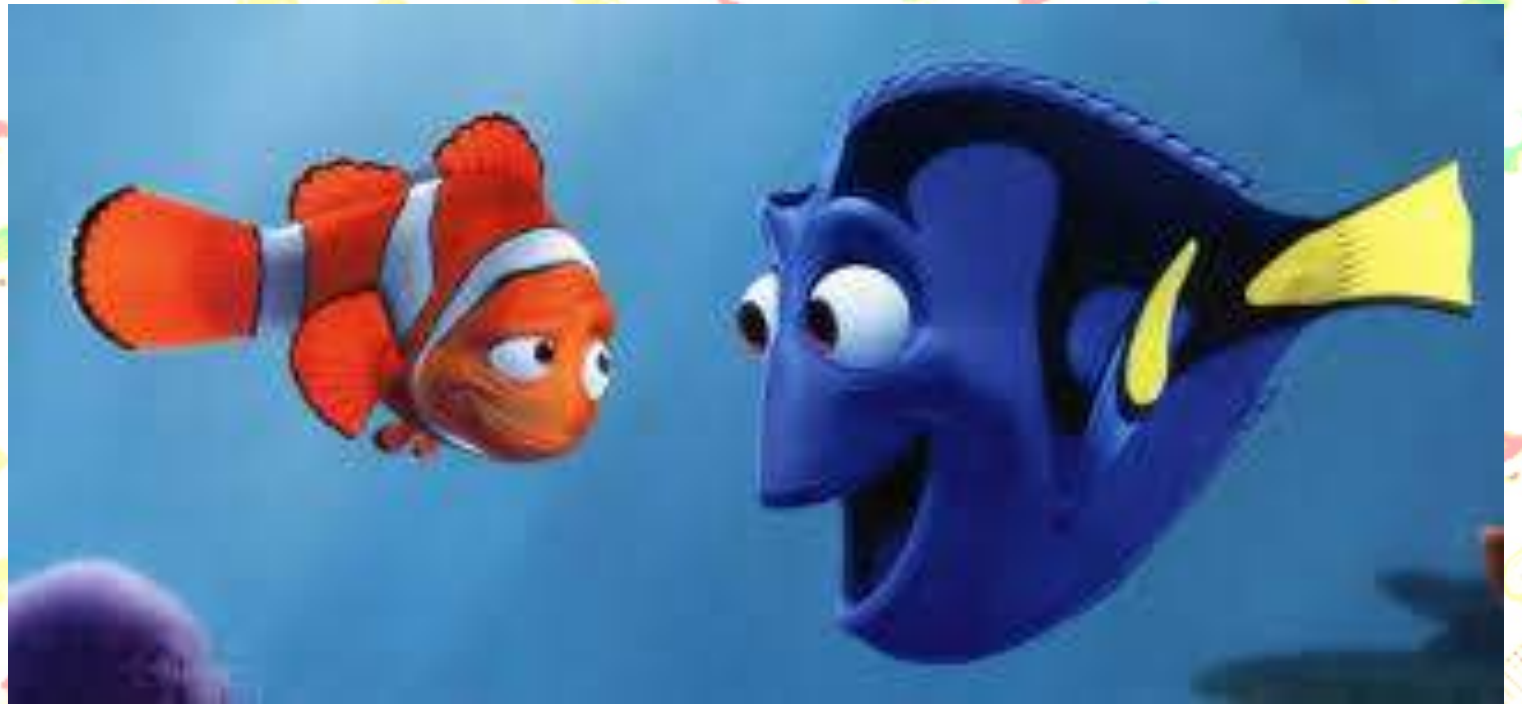
**Tut' rentrée 2018-2019**

*by Dory & Nemo*



# Chapitre 3 : Thermodynamique

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne  
et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième  
principe :  
entropie et  
enthalpie libre



# ***Le système thermodynamique***

## I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- C'est l'objet de l'étude

- 3 types de systèmes :

- Ouvert

- Fermé

- Isolé

- On compte l'énergie :

- Reçue : 

- Cédée : 

Volume : m<sup>3</sup>

Pression : bar

Energie : joules

Température : Kelvin

*NB :*

$$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$$

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

# Description d'un système : Variable d'état

## I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- Grandeur mesurable pouvant évoluer
- Liées par des équations d'état :

$$P.V = n.R.T$$

- Deux types de variables :
  - Extensive : proportionnelle
  - Intensive indépendante

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

1<sup>er</sup> principe

2<sup>e</sup> principe

## *Description d'un système : Fonction d'état*

- Grandeur **extensive** ; ne dépend que des variables d'états
- $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$
- Ne dépend pas du chemin suivi

Energie interne

U

Enthalpie

H

Entropie

S

Enthalpie libre

G

# QCM

A propos du système thermodynamique :

- A) Un système compte l'énergie reçue positivement
- B) Une variable extensive est indépendante de la quantité de matière globale du système
- C) Une variable d'état est une grandeur mesurable, intensive, indépendante du chemin suivi
- D) L'énergie interne est notée  $H$
- E) Maxence est trop beau



# QCM

A propos du système thermodynamique :

- A) Un système compte l'énergie reçue positivement
- B) Une variable extensive est indépendante de la quantité de matière globale du système
- C) Une variable d'état est une grandeur mesurable, intensive, indépendante du chemin suivi
- ~~D) L'énergie interne est notée H~~
- E) Maxence est trop beau <3



# *Transformations*

Il y a 4 types de transformations :

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- Adiabatiques
- Isotherme
- Isobare
- Isochore

# Notion d'état standard

## I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

• **Etat standard** : état physique du corps à la pression standard  $P^0$  et à la température  $T$  considérée ( $^{\circ}\text{C}$  ou  $\text{K}$ )

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

$$\rightarrow P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0,9872 \text{ atm} = 750 \text{ mmHg}$$

• **Etat standard de référence** : état physique **le plus stable** à  $P^0$  et à la température considérée

Pour une même température :

Plusieurs états standards  $\neq$  un seul état standard de référence

# Etat standard de référence

## I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

## Constituant

## Etat standard de référence

**Gaz rare**

Gaz parfait monoatomique

**Autres éléments**

Gaz parfait diatomique, sous 1 bar, quelque soit la température.

Ex :  $\text{H}_2(\text{g})$ ;  $\text{N}_2(\text{g})$ ;  $\text{O}_2(\text{g})$ ;  $\text{F}_2(\text{g})$ ;  $\text{Cl}_2(\text{g})$

**Carbone**

Carbone graphite C (s)

**Brome (Br)**

Dibrome liquide  $\text{Br}_2(\text{l})$

**Iode (I)**

Cristal d'iode  $\text{I}_2(\text{s})$

# *Nature des réactions chimiques*

## I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- **Synthèse** : Formation d'une espèce à partir de composés quelconques
- **Combustion** : Décomposition d'un hydrocarbure en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par oxydation
- **Dissociation** : Dissociation d'une espèce par rupture de liaison(s)
- **Mise en solution** : Réarrangement du solvant autour du soluté → minimisation de l'énergie totale du système

# *Nature des réactions chimiques*

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

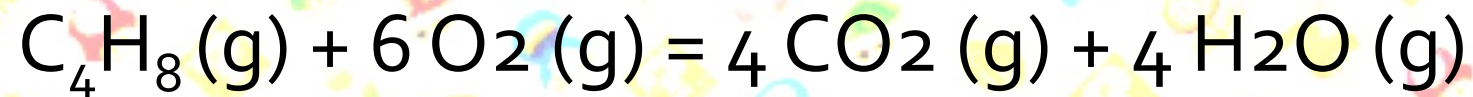
IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

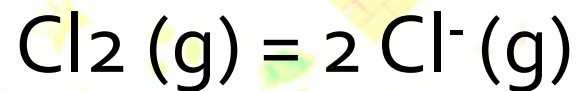
• **Synthèse** :



• **Combustion** :



• **Dissociation** :



# QCM

A propos de la thermodynamique, indiquez la ou les propositions justes :

- a) Une transformation isotherme se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur
- b) On définit un état standard d'un corps comme un état physique de ce corps à la température standard et à la pression considérée,
- c) L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite (solide)
- d) Pour une même température, on peut définir plusieurs états standards de référence.
- e) Toutes les propositions sont fausses



# QCM

A propos de la thermodynamique, indiquez la ou les propositions justes :

- a) Une transformation isotherme se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur
- b) On définit un état standard d'un corps comme un état physique de ce corps à la température standard et à la pression considérée,
- c) L'état standard de référence du carbone est le carbone graphite (solide)
- d) Pour une même température, on peut définir plusieurs états standards de référence.
- e) Toutes les propositions sont fausses



# ***Premier principe de la thermodynamique***

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

**L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite.**

→ Principe de **conservation.**

*La quantité d'énergie dans l'Univers est constante*

# Energie interne U

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- Fonction d'état

$$\underline{\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q}$$

$$\underline{\Delta U = -P \cdot \Delta V + Q}$$

- *Si transformation isochore :*

- $\Delta U = Q_V$

- U exprimée en

(parfois en calorie aussi)



# Enthalpie

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et  
enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et  
enthalpie libre

- **Fonction d'état** : grandeur extensive, indépendante du chemin suivi

$$H = U + P.V$$

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta U + \Delta(P.V)$$

- Exprimée en Joules

# Enthalpie

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- Si la réaction contient au moins un composé gazeux :

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

- Transformation **isotherme** en considérant les gaz comme **parfaits** :

$$\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{\text{gaz}}$$

- Si il n'y a pas de composé gazeux ou  $\Delta n_{\text{gaz}} = 0$  :

$$\Delta H = \Delta U$$

# *Enthalpie*

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

• Dans le cadre d'une transformation **isobare**,

$$\Delta H = Q_p$$

# Capacité calorifique

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

• **Capacité calorifique molaire ou massique :**

Quantité de **chaleur** à apporter à **1 mole** ou **1 kg** d'un corps pur, à pression constante ou volume constant, pour augmenter sa température de **1 K** sans changement de phase.

$$Q = m \cdot c_m \cdot \Delta T = n \cdot C_n \cdot \Delta T$$

→  $C$  en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  ou  $c$  en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$

# Capacité calorifique

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

Volume constant

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_v \\ &= m \cdot c_m \cdot \Delta T \\ &= n \cdot C_n \cdot \Delta T\end{aligned}$$

Pression constante

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q_p \\ &= m \cdot c_p \cdot \Delta T \\ &= n \cdot C_n \cdot \Delta T\end{aligned}$$

Cas des phases condensées :

$$\Delta H = \Delta U = n \cdot C \cdot \Delta T$$

# *Enthalpie standard de formation*

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

Une mole d'une espèce dans son état standard est formée par des **corps purs simples** dans leur **état standard de référence** à la température donnée.



➤ Caractérisé par l'enthalpie standard de formation :



# Enthalpie standard de formation

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

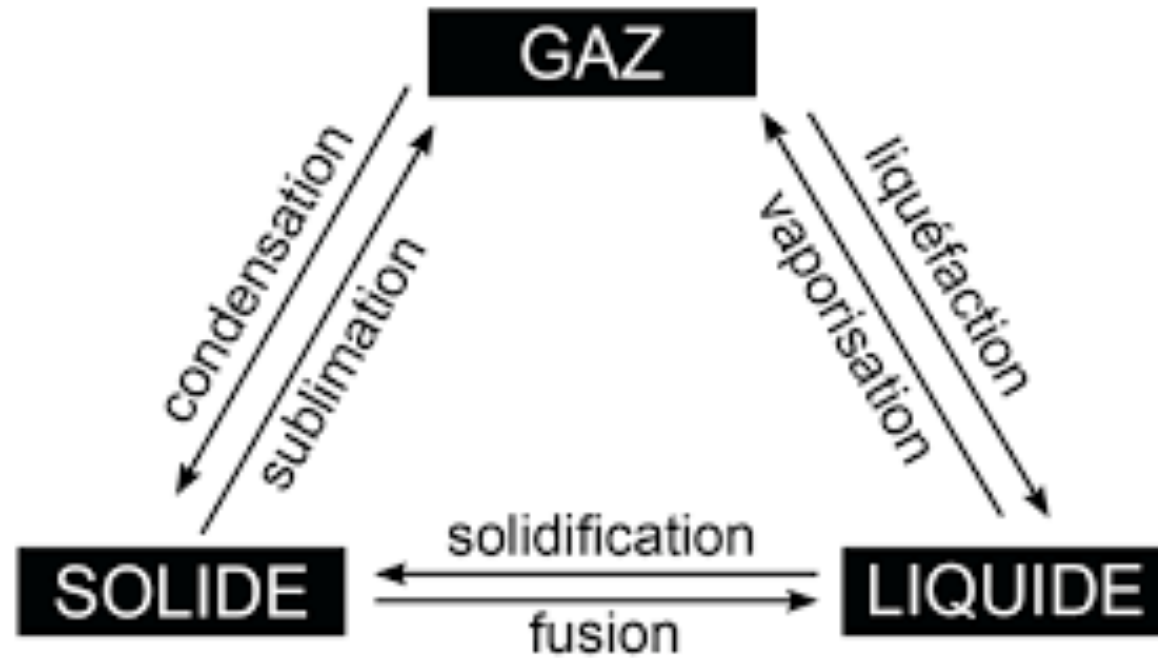
•  $\Delta H_f^\circ$  (corps pur dans son état standard de référence) = 0

• Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction en connaissant l'enthalpie de formation des éléments :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ initiaux}$$

# Enthalpie standard de changement d'état

- I. Généralités
- II. Premier principe : énergie interne et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe : entropie et enthalpie libre



$$\Delta H_{\text{sublimation}} = \Delta H_{\text{fusion}} + \Delta H_{\text{vaporisation}}$$

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne  
et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième  
principe :  
entropie et  
enthalpie libre

## ***Chaleur de réaction isotherme***

Rappel : A pression constante :

$$\Delta_r H^\circ = Q_{p,r}^\circ$$

❖  $\Delta_r H^\circ > 0$  : réaction endothermique

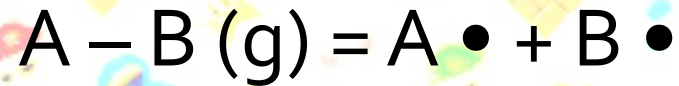
❖  $\Delta_r H^\circ < 0$  : réaction exothermique

❖  $\Delta_r H^\circ = 0$  : réaction athermique

# Energie de liaison

- I. Généralités
- II. Premier principe : énergie interne et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe : entropie et enthalpie libre

- La variation d'énergie interne accompagnant la réaction au cours de laquelle une mole de A-B à l'état **gazeux** est dissociée en deux radicaux à l'état **gazeux** ; à **0 K**. (*En  $\text{kJ.mol}^{-1}$* )



$$D_{\text{A-B}} = \Delta_r U (0 \text{ K}) \approx \Delta H_r^\circ(T)$$

➤ Toujours **positive**

- Si on connaît les énergies de liaisons :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot E_{\text{l}} \text{ corps initiaux} - \sum \nu \cdot E_{\text{l}} \text{ corps finaux}$$

→ Seule fois où on a initiaux - finaux

# QCM

A propos de l'énergie interne :

- A) Sa variation au cours d'une transformation dépend du chemin suivi.
- B) Sa variation au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et des quantités de chaleur échangés.
- C) Sa variation est donnée par :  $\Delta U = P \cdot \Delta V + Q$
- D) Lors d'une transformation isochore,  $\Delta U = Q_V$
- E) Toutes les propositions sont fausses



# QCM

A propos de l'énergie interne :

- A) Sa variation au cours d'une transformation dépend du chemin suivi.
- B) Sa variation au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et des quantités de chaleur échangés.
- C) Sa variation est donnée par :  $\Delta U = P \cdot \Delta V + Q$
- D) Lors d'une transformation isochore,  $\Delta U = Q_V$
- E) Toutes les propositions sont fausses



# QCM

A propos de l'enthalpie :

A)  $H = U + P.V$

B) Pour une transformation isobare en considérant les gaz comme parfaits ,  
 $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} \cdot R.T$

C) Lors d'une transformation isochore,  $\Delta H = Q$

D) Elle est très adaptée aux transformations isobares

E) Toutes les propositions sont fausses



# QCM

A propos de l'enthalpie :

A)  $H = U + P.V$

B) Pour une transformation isobare en considérant les gaz comme parfaits ,  
 $\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{gaz}} \cdot R.T$

C) Lors d'une transformation isochore,  $\Delta H = Q$

D) Elle est très adaptée aux transformations isobares

E) Toutes les propositions sont fausses



# QCM

A propos de la thermodynamique :

A) La capacité calorifique molaire est la quantité de chaleur à apporter à une mole d'un corps pur pour augmenter sa température de  $1^\circ$

B) En considérant des composés gazeux,  
 $\Delta H = \Delta U = n.C.\Delta T$

C) Une mole de  $H_2O$  (g) est formée selon la réaction :  $H_2$  (g) + O (g)

D) A pression constante, si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction absorbe de la chaleur

E) Toutes les propositions sont fausses



# QCM

A propos de la thermodynamique :

A) La capacité calorifique molaire est la quantité de chaleur à apporter à une mole d'un corps pur pour augmenter sa température de  $1^\circ$

B) En considérant des composés gazeux,  
 $\Delta H = \Delta U = n.C.\Delta T$

C) Une mole de  $H_2O$  (g) est formée selon la réaction :  $H_2$  (g) +  $O$  (g)

D) A pression constante, si  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction absorbe de la chaleur

E) Toutes les propositions sont fausses



Questions



# Loi de Hess

**L'enthalpie standard de réaction  $\Delta H_r^\circ$  est indépendante du chemin suivi pendant une transformation.**

- I. Généralités
- II. Premier principe : énergie interne et enthalpie
- III. **Loi de Hess**
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe : entropie et enthalpie libre

→ Le sens des flèches conditionne le signe à mettre devant  $\Delta H_r^\circ$

→ *Ne dépend que de l'état final et initial*

→ *A l'origine de la construction de cycles thermodynamiques*

I. Généralités

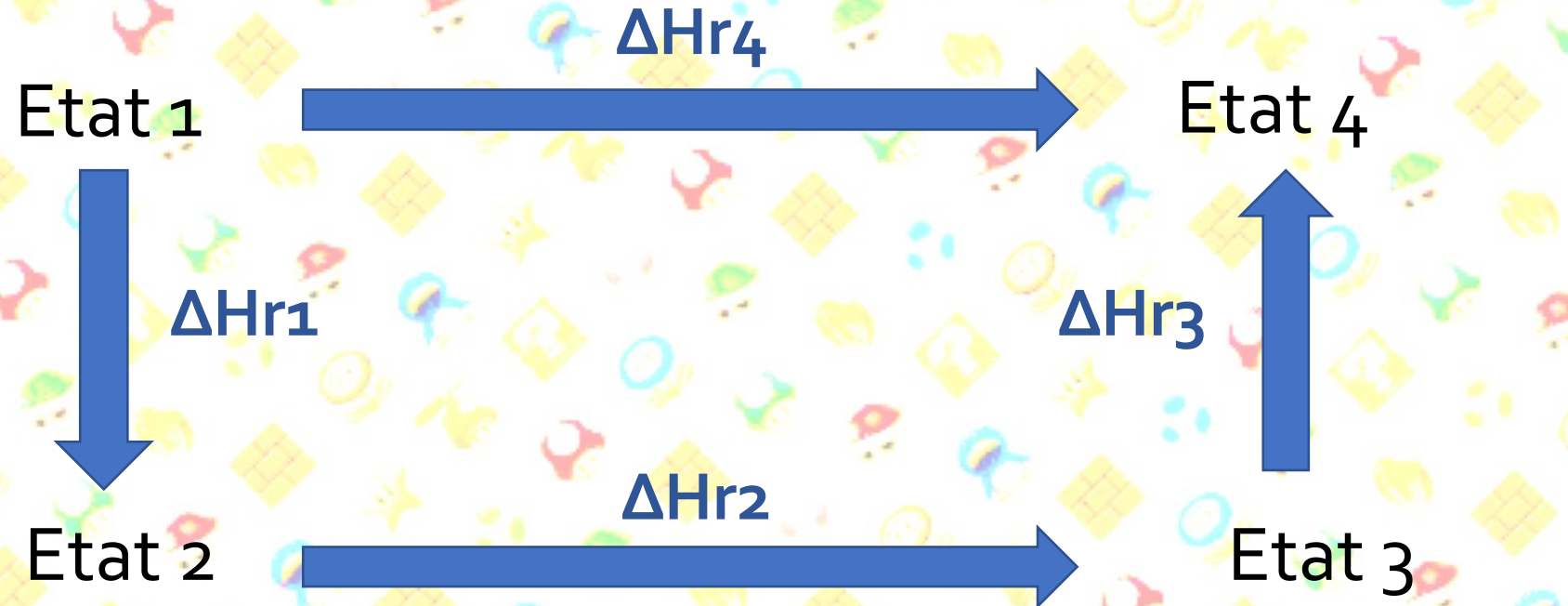
II. Premier principe :  
énergie interne et  
enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et  
enthalpie libre

## Loi de Hess



$$\Delta Hr_4 = \Delta Hr_1 + \Delta Hr_2 + \Delta Hr_3$$

- $\Delta Hr_1 = \Delta Hr_2 + \Delta Hr_3 - \Delta Hr_4$

- $-\Delta Hr_3 = -\Delta Hr_4 + \Delta Hr_1 + \Delta Hr_2$

## Loi de Kirchhoff

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne et  
enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe  
: entropie et  
enthalpie libre

- Permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une **température T<sub>2</sub>** quelconque en connaissant sa valeur à une **température T<sub>1</sub>**

$$\Delta_r H^\circ (T_2) = \Delta_r H^\circ (T_1) + \Delta T. (\sum \nu. C_{p \text{ finaux}} - \sum \nu. C_{p \text{ initiaux}})$$

# Entropie $S$

## Deuxième principe de la thermodynamique : principe d'évolution.

- I. Généralités
- II. Premier principe : énergie interne et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe : entropie et enthalpie libre

- Il se base sur l'entropie pour déterminer si une réaction est spontanée ou non
- Plus l'entropie augmente, plus le désordre microscopique augmente.

→ Notée  $S$

# Entropie $S$

- I. Généralités
- II. Premier principe : énergie interne et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe : entropie et enthalpie libre

Pour un système isolé :

- Transformation **spontanée et irréversible** :

$$\Delta S > 0$$

- Transformation **réversible** (système en équilibre) :

$$\Delta S = 0$$

# Entropie S

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- Une transformation spontanée (irréversible) augmente l'entropie d'un **système isolé**.

L'entropie augmente :

- **Température** augmente
- **Fusion**
- **Vaporisation**
- Augmentation du **volume** d'un système
- **Dilution** d'une solution
- **Dissolution** d'un solide
- Augmentation du nombre de **molécules gazeuses**

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

L'entropie d'un corps pur au zéro absolu est nulle.

# Entropie

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

Loi de Hess :

$$\Delta S_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot \Delta S^\circ_{\text{initiaux}}$$

# ***Enthalpie libre G***

## ***Energie libre F***

I. Généralités

II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie

III. Loi de Hess

IV. Loi de Kirchoff

V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

- Fonction d'état
- Pour prédire l'évolution d'un système **non isolé**

➤ **Enthalpie libre G** : transformation à **température & Pression** constantes

*Mémo : GTP*

➤ **Energie libre F** : transformation à **température & volume** constants

# *Enthalpie libre G*

# *Energie libre F*

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne et  
enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe  
: entropie et  
enthalpie libre

$$G = H - T.S$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

$$F = U - T.S$$

# Enthalpie libre standard de réaction

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne et enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième principe :  
entropie et enthalpie libre

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

- La loi de Hess est applicable à l'enthalpie libre :

$$\Delta G_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta G^\circ_{\text{finaux}} - \sum \nu \cdot \Delta G^\circ_{\text{initiaux}}$$

# *Enthalpie libre standard de réaction*

- I. Généralités
- II. Premier principe :  
énergie interne et  
enthalpie
- III. Loi de Hess
- IV. Loi de Kirchoff
- V. Deuxième  
principe :  
entropie et  
enthalpie libre

- La variation d'enthalpie libre conditionne la **spontanéité** de la réaction.

➤  $\Delta G_r^\circ > 0$  : endergonique ; non spontanée

➤  $\Delta G_r^\circ = 0$  : équilibre

➤  $\Delta G_r^\circ < 0$  : exergonique et spontanée

# QCM

A propos du second principe de la thermodynamique :

- A) C'est un principe de conservation de l'énergie
- B) L'entropie d'un système augmente quand le désordre macroscopique augmente
- C) La loi de Hess s'applique à l'entropie
- D) Pour un système isolé, la variation d'entropie est nulle quand la transformation est réversible
- E) Toutes les propositions sont fausses



# QCM

A propos du second principe de la thermodynamique :

- A) C'est un principe de ~~conservation~~ de l'énergie
- B) L'entropie d'un système augmente quand le ~~désordre macroscopique~~ augmente
- C) La loi de Hess s'applique à l'entropie
- D) Pour un système isolé, la variation d'entropie est nulle quand la transformation est réversible
- E) Toutes les propositions sont fausses



# QCM : Résolution d'un cycle thermodynamique

- 1) *Dessiner le cycle thermodynamique en fonction des données de l'énoncé*
- 2) *Si besoin, dessiner les molécules*
- 3) *Ajouter les valeurs en faisant attention au **signe***
- 4) *Ecrire l'équation*
- 5) *Application numérique*



# Exercice

Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction suivante à 298 K :  $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Données (à 298 K) :



- A)  $\Delta_r H^\circ = 37200 \text{ J.mol}^{-1}$
- B)  $\Delta_r H^\circ = -37200 \text{ J.mol}^{-1}$
- C)  $\Delta_r H^\circ = -42,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- D)  $\Delta_r H^\circ = 52200 \text{ J.mol}^{-1}$

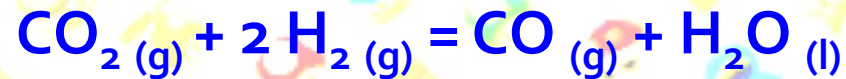


# QCM



$$\Delta_r H^\circ_1 = -2,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{A.N} : \Delta_r H^\circ = -2,8 + 40 = 37,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

→ Réponse A



**Fin !!!**

