

CHIMIE GENERALE

□ Tut rentrée S1 2020-2021 en distanciel
Cours 3



CHIMIE GENERALE



Cours 3

Thermodynamique 2h

I- Les types de système thermodynamique

II- Les variables d'état

III- Les fonctions d'état

IV- Les transformations

V- Etat standard

VI- Etat standard de référence

VII- Différentes réactions chimiques types

VIII- 1er principe de la thermodynamique

Cours 3

Thermodynamique 2h

IX- Les capacités calorifiques

X- Enthalpie standard de formation

XI- Enthalpie standard de changement d'état

XII- Energie de liaison = dissociation D_{A-B}

XIII- Calcul de ΔH_r^0 (enthalpie standard de formation)

XIV- 2ème principe de la thermodynamique

XV- QCMS

I- Les types de système thermodynamique

→ Définition pas dans le cours mais qui peut aider : un système est une portion de l'univers que l'on isole par la pensée du reste de l'univers que l'on baptise alors milieu extérieur.

→ Il en existe 3 types :

→ **le système ouvert** : avec des échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur

→ **le système fermé** : avec uniquement des échanges d'énergie avec le milieu extérieur

→ **le système isolé** : sans échanges ni de matière ni d'énergie

Lorsqu'un système va recevoir de l'énergie, on va la compter positivement et inversement lorsqu'il va en céder, on la comptera négativement.

II- Les variables d'état

→ ce sont des grandeurs physiques mesurables pouvant évoluer dans leur système propre

→ elles sont liées par une équation d'état pour les gaz parfaits :

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

Avec P en Pascal

n en mol

V en m³ (1L = 1dm³)

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

$R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

II- Les variables d'état

On va classer les variables d'états en 2 catégories :

→ **variable d'état extensive** : proportionnelle à la quantité de matière du système

ex : *masse (g), volume (m^3), n (mole)*

→ **variable d'état intensive** : indépendante de la quantité de matière du système

ex : *pression (bar), masse volumique (kg/m^3), température (K)*

Les variables extensives sont divisibles (on peut diviser une masse en deux masses) alors que les variables intensives sont indivisibles dans le système (la pression sera la même partout)

III- Les fonctions d'état

→ ce sont des grandeurs extensive (donc proportionnelle à la quantité de matière du système) qui dépendent de variables d'état.

En d'autres termes, les 5 fonctions d'état que nous allons voir sont issues de formules contenant des variables d'états extensives (masse, mole...) et qui donc font que les fonctions d'état deviennent extensives.

→ Les cinq fonctions d'état sont donc :

U : l'énergie interne

H : l'enthalpie

S : l'entropie

G : l'enthalpie libre

F : l'énergie libre

IV- Les transformations

- **isotherme** : transformation à T constante
- **isobare** : transformation à P constante
- **isochore** : transformation à V constant
- **adiabatique/athermique** : transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur

V- Etat standard

□ c'est l'état physique (solide, liquide ou gazeux) du corps à la pression standard P^0 et à la température T considérée ($^{\circ}\text{C}$ ou K).

ex: H_2O : $T = 100^{\circ}\text{C}$ ($373,15 \text{ K}$) soit $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ et $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$

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

□ *La pression standard ne vaut donc pas 1 atm.*

VI- Etat standard de référence

□ c'est l'état physique (solide, liquide ou gazeux) le plus stable à p^0 et à la température T considérée ($^{\circ}\text{C}$ ou K).

□ **Pour une température donnée, plusieurs états standard sont possibles.**

Ex : à 25°C soit $298,15\text{K}$ □ liquide ou en glaçon pour l'eau mais un seul état standard de référence □ liquide pour l'eau dans son état naturel.

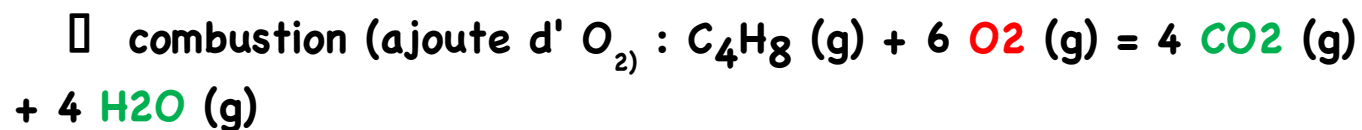
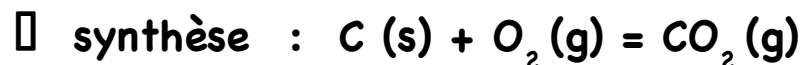
□ certains sont à connaître :

gazeux : H_2 , N_2 , O_2 , F_2 (et gaz rares de la même façon)

solides : C (graphite), Si , I_2

liquides : Br_2

VII- Différentes réactions chimiques types



VIII- 1er principe de la thermodynamique

→ Principe de conservation : l'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée, ni détruite.

→ La quantité d'énergie dans l'Univers est donc constante.

→ 2 fonctions d'état sont issues de ce principe : l'énergie interne U et l'enthalpie H .

1) L'énergie interne U

→ à volume constant

→ c'est une fonction d'état extensive (donc indépendante du chemin suivi) qui représente la somme de l'ensemble des énergies du système en question

→ la variation d'énergie interne ΔU est égale à la somme des quantités de chaleur Q et de travail W échangées entre le système et le milieu extérieur

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

→ le travail w est nul (= 0)

→ au final, l'énergie est échangée uniquement sous forme de de chaleur (Q) donc la variation d'énergie du système sera la variation de chaleur (sachant que le volume est constant) soit :

$$\Delta U = Q_v$$

□ elle s'exprime en **Joules (J)** ou en calorie (avec 1cal = 4,18 J)

2) L'enthalpie H

→ à pression constante

→ c'est une fonction d'état extensive (donc indépendante du chemin suivi) qui représente la somme de l'ensemble des énergies du système en question

$$H = U + PV$$

→ variation d'enthalpie ΔH avec des composés gazeux :

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

→ variation d'enthalpie si la transformation est isotherme avec des gaz parfaits :

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

Avec $\Delta n_{\text{gaz}} = \text{nb mole (produit)} - \text{nb mole (réactif)}$

□ elle s'exprime en **Joules (J)** ou en calorie (avec $1\text{cal} = 4,18\text{ J}$)

IX- Les capacités calorifiques

→ capacité calorifique molaire ou massique : c'est la **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 d'état**.

→ transformation à pression constante (isobare) :

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Avec c_p : capacité calorifique massique : $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

C_p : capacité calorifique molaire: $\text{J.mol} \cdot \text{K}$

Q : Quantité de chaleur: J

m : masse (kg)

ΔT : différence de température (kelvin)

→ transformation à volume constant (isochore) :

$$Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

→ dans le cas d'une phase liquide ou solide condensée :

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

X- Enthalpie standard de formation

→ c'est la formation d'une mole d'une espèce (ex : 1 mole de CO_2) à partir des **corps purs simples** dans leur **état standard de référence** à la température T considérée ($\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$):

□ elle s'exprime en kJ.mol^{-1}

□ ΔH_f^0 (corps pur dans son état standard de référence) = 0

(donc en qcm si le prof ne vous donne pas la valeur d'un corps pur dans son état standard de référence c'est parce qu'elle vaut 0)

X- Enthalpie standard de formation

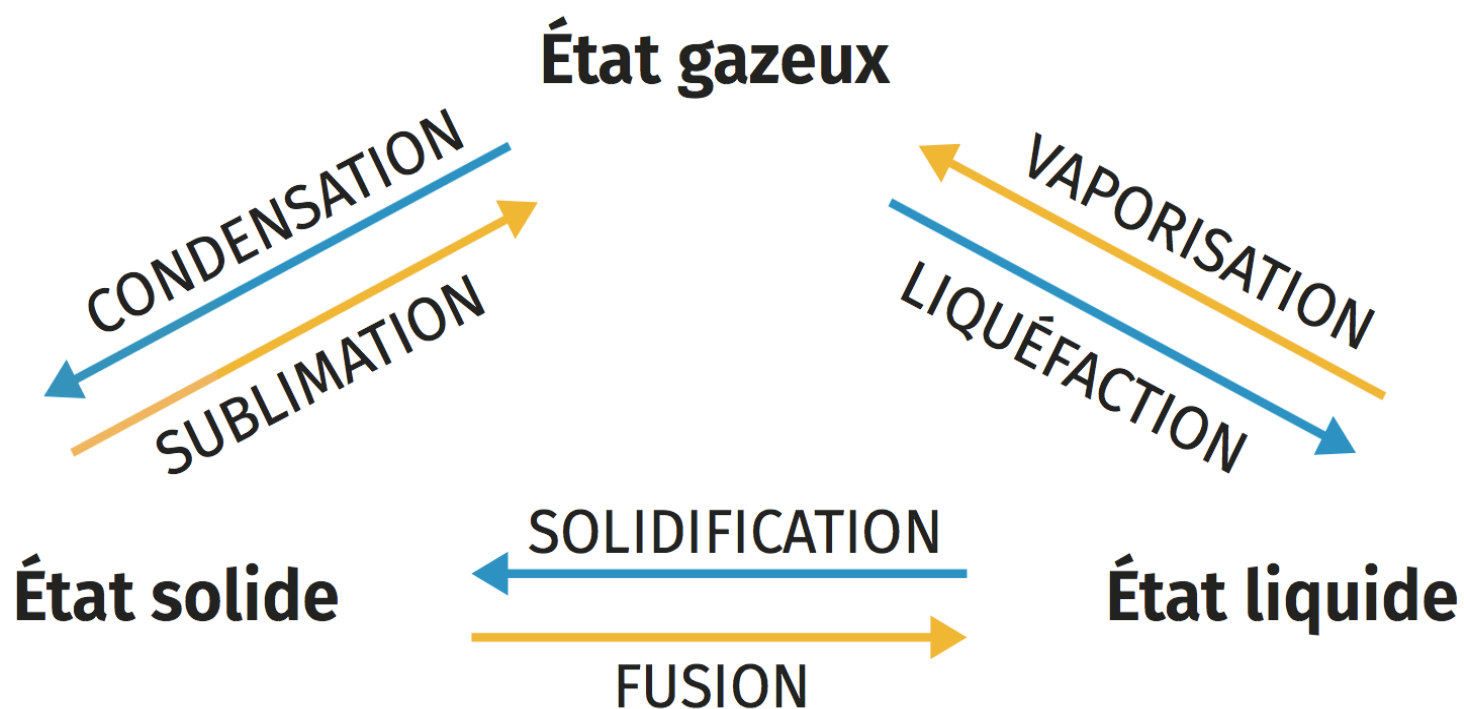
□ Pour calculer l'enthalpie standard d'une réaction en connaissant l'enthalpie de formation des éléments, on fait :

$$\Delta H_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_f^0 \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^0 \text{ initiaux}$$

□ Concernant l'enthalpie standard d'une réaction isotherme :

- si $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction est **endothermique** : elle absorbe de la chaleur
- si $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est **exothermique** : elle cède de la chaleur
- si $\Delta_r H^0 = 0$, la réaction est **athermique** : elle échange pas de chaleur

XI- Enthalpie standard de changement d'état



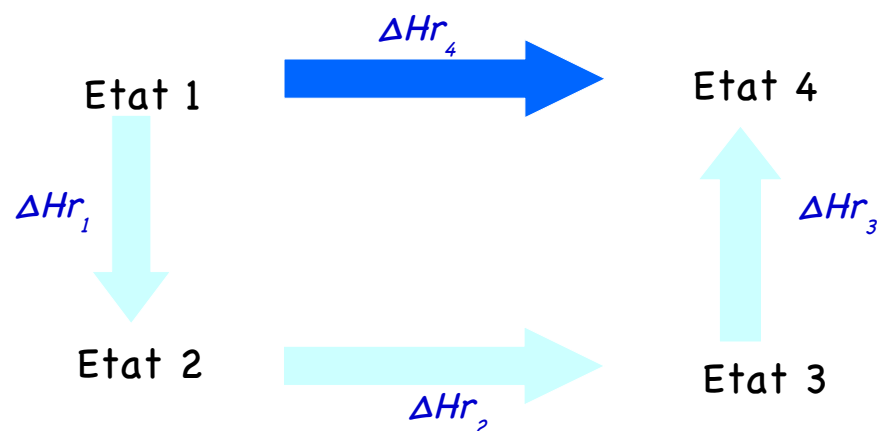
XII- Energie de liaison = dissociation D_{A-B}

□ Variation d'énergie interne standard d'une réaction $\Delta_r U_0$ permettant la transformation d'une mole AB à l'état gazeux à 0 K en deux radicaux à l'état gazeux:



□ L'énergie de liaison est toujours positive.

XIII- Calcul de ΔH_r^0 (enthalpie standard de formation)



$$\Delta H_{r_4} = \Delta H_{r_1} + \Delta H_{r_2} + \Delta H_{r_3}$$

et

$$\Delta H_{r_1} = \Delta H_{r_2} + \Delta H_{r_3} - \Delta H_{r_4}$$

→ Pour aller de l'état initial (état 1) à l'état final (état 4), on passe par deux intermédiaires (état 2 et 3) dont les enthalpies sont connues.

XIII- Calcul de ΔH_r^0 (enthalpie standard de formation)

La loi de Kirchhoff :

→ Permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à une température T2 recherchée en connaissant sa valeur à une température T1 :

$$\Delta_r H^\circ (T2) = \Delta_r H^\circ (T1) + \Delta T.(\sum \nu C_p \text{ finaux} - \sum \nu C_p \text{ initiaux})$$

$$\text{avec } \Delta T = (T2 - T1)$$

XIV- 2ème principe de la thermodynamique

□ c'est un principe d'évolution

□ 3 fonctions d'état sont issues de ce principe : l'entropie S , l'enthalpie libre G et l'énergie libre F .

1) Entropie S

- fonction d'état extensive lié à la notion d'ordre ou de désordre
- Renseigne sur la spontanéité ou non de la réaction.
- $S_{\text{gaz}} > S_{\text{liquide}} > S_{\text{solide}}$
- c'est une fonction d'état extensive (donc indépendante du chemin suivi) qui représente la somme de l'ensemble des énergies du système en question
- la variation d'entropie ΔS_r° (selon la loi de Hess) est égale à la différence de la somme des entropies finales moins la somme des entropies initiales
- La réaction est $S(A) + S(B) = S(C) + S(D)$ donc on aura :
$$\Delta S_r^\circ = [S(C) + S(D)] - [S(A) + S(B)]$$

1) Entropie S

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

→ cela représente la tendance qu'aura un système à disperser son énergie de façon **désordonnée** dans le **milieu extérieur** sous forme d'agitation thermique

→ dans le cas d'un **système isolé**

- si $\Delta S = 0$, l'évolution **réversible** et le système est à l'équilibre
- si $\Delta S > 0$, l'évolution **irréversible** et la transformation est **spontanée**, l'entropie de l'univers augmente toujours

Plus le désordre augmente plus l'entropie augmente c'est-à-dire que lorsque la température, la fusion ,la vaporisation ou le volume du système augmentent, on a une augmentation du nombre de molécule gazeuse)

2) Enthalpie libre G

- fonction d'état extensive qui conditionne la spontanéité d'une réaction
 - si $\Delta G^{\circ} > 0$, la réaction est **endergonique** donc non spontanée
 - si $\Delta G^{\circ} = 0$, la réaction est **à l'équilibre** donc la réaction n'évolue plus
 - si $\Delta G^{\circ} < 0$, la réaction est **exergonique** donc spontanée
- T (température) et P (pression) sont constants

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

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

3) Energie libre F

- fonction d'état extensive
- T (température) et V (volume) sont constants
- **$F = U - T \cdot S$**
- donc dépend de l'entropie S

XV- QCMs

QCM 1 : Donnez la (les) réponse(s) exacte(s) :

- A) Le système compte l'énergie de façon positive lorsqu'il la cède**
- B) Le système compte l'énergie de façon négative quand il la reçoit**
- C) La température et la pression sont des variables d'état**
- D) La masse est une variable d'état**
- E) Les réponses A,B,C,D sont fausses**

XV- QCMs

QCM 9 :

- A) Faux, lorsqu'il la reçoit
- B) Faux, lorsqu'il la cède
- C) Vrai
- D) Vrai
- E) Faux

CD

XV- QCMs

QCM 3 : Donnez la (les) réponse(s) exacte(s) :

- A) La pression est une variable intensive**
- B) La température est une variable extensive**
- C) La masse est une variable extensive**
- D) La quantité de matière est une variable extensive**
- E) Les réponses A,B,C,D sont fausses**

VIII- QCMs

QCM 2 :

A) Vrai

B) Faux, c'est une variable intensive

C) Vrai

D) Vrai

E) Faux

ACD

XV- QCMs

QCM 3 : L'enthalpie de combustion du méthane CH_4 à 300 K est de -100 kJ.mol^{-1} .

Calculez, en kJ.mol^{-1} , l'enthalpie de combustion du méthane à 350 K.

Données : $C_p \text{ O}_2 = 30 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$; $C_p \text{ CO}_2 = 50 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$;
 $C_p \text{ H}_2\text{O} = 75 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$; $C_p \text{ CH}_4 = 100 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$

- A) $-102\,000 \text{ J. mol}^{-1}$
- B) $98\,000 \text{ J.mol}^{-1}$
- C) -98 kJ.mol^{-1}
- D) 98 kJ.mol^{-1}
- E) Les réponses A,B,C,D sont fausses

XV- QCMs

QCM 3 : C

A) Faux

B) Faux

C) Vrai, l'équation est : $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\Delta H_r^\circ(T_2) = \Delta H_r^\circ(T_1) + \Delta T \cdot (\sum \nu \cdot C_p \text{ finaux} - \sum \nu \cdot C_p \text{ initiaux})$

$= -100.10^3 + 50.(75.2+50-30.2-100)$

$= -100.10^3 + 50.40 = -100.10^3 + 2000$

$= -98.10^3 \text{ J}$

$= -98 \text{ kJ}$

D) Faux

E) Faux

C

XV- QCMs

QCM 4 : Selon ce qui est le plus probable, rangez dans l'ordre croissant de leurs entropies les différents composés :

$C(s)$ / $CH_4(g)$ / $H_2O(l)$ / $I_2(s)$ / $C_6H_{12}O_6(l)$ / $Al_2O_3(s)$ / $Cr_2O_3(s)$ / $CH_3OH(g)$

- A) $C(s) < CH_4(g) < C_6H_{12}O_6(l)$
- B) $CH_4(g) < H_2O(l) < I_2(s)$
- C) $Al_2O_3(s) < C_6H_{12}O_6(l) < CH_3OH(g)$
- D) $Cr_2O_3(s) < H_2O(l) < CH_4(g)$
- E) Les réponses A, B ,C, D sont fausses

XV- QCMs

QCM 4 :

A) Faux

B) Faux

C) Vrai, On sait que : $S(\text{gaz}) > S(\text{liquide}) > S(\text{solide})$ donc si on applique cette relation, le classement probable est donc vrai ici

D) Vrai

E) Faux

CD

XV- QCMs

QCM 5 : Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



$D(\text{O}=\text{O})=496 \text{ kJ/mol}$; $D(\text{O}-\text{H})=428 \text{ kJ/mol}$; $D(\text{H}-\text{H})=436 \text{ kJ/mol}$;

$D(\text{C}-\text{H})=425 \text{ kJ/mol}$; $D(\text{C}=\text{O})=770 \text{ kJ/mol}$

- A) $\Delta_r H = 296 \text{ kJ/mol}$
- B) $\Delta_r H = -560 \text{ kJ/mol}$
- C) $\Delta_r H = 210 \text{ kJ/mol}$
- D) $\Delta_r H = -988 \text{ kJ/mol}$
- E) $\Delta_r H = -162 \text{ kJ/mol}$

XV- QCMs

QCM 5 :

A) Faux

B) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

D'abord on casse les liaisons des réactifs: $2.(\text{DO}=\text{O}) + 4.(\text{DC}-\text{H})$
 $= 2.496 + 4.425 = 2692$

Ensuite on reforme les produits : $2692 - 4.(\text{DO}-\text{H}) - 2.(\text{DC}=\text{O})$
 $= 2692 - 4.428 - 2.770 = -560 \text{ kJ/mol}$

C) Faux

D) Faux

E) Faux

B

Et merci

