

# La thermodynamique

Les formules à connaître : Rouge

# Le système thermodynamique

- Système ouvert: échange **matière + énergie** avec le milieu extérieur
- Le système fermé: échange **énergie** avec le milieu extérieur
- Le système isolé : échange **ni** matière **ni** énergie
- On compte l'énergie : + si reçue et - si cédée

Description d'un système:

# Variables d'état

- Grandeurs mesurables pouvant évoluer
- Elles sont liées par une équation d'état pour les gaz parfaits

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Pression : bar

Volume:  $m^3$  (1L =  $1dm^3$ )

n : quantité de matière : mol

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

# 2 variables d'état

- Variables extensives : Proportionnelle à la quantité de matière du système : **Masse** (g), **Volume** (m<sup>3</sup>) , **Nb de moles** n (mol)

-Imagine, tu coupes un homme de masse x , sa masse est bien divisé par 2

- Variables **int**ensives: **I**ndépendante de la quantité de matière:  
**P**ression ( bar ) , **M**asse volumique (°), **T**empérature (T)

- Imagine, tu divises ta chambre de 30m<sup>2</sup> en 2 chambres de 15m<sup>2</sup>, la température reste la même dans les 2 chambres, **elle n'est pas divisé par 2**

# Les Fonctions d'état

- Grandeurs extensives qui **dépendent** uniquement des variables d'état.
- **Ne** dépend **pas** du chemin suivi:  $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$
- Enthalpie H
- Enthalpie libre G
- Energie interne U
- Entropie S

# Les transformations

<b>Isotherme</b>	Transformation à température <b>T constante</b>
<b>Isobare</b>	Transformation à pression <b>P constante</b>
<b>Isochore</b>	Transformation à volume <b>V constant</b>
<b>Adiabatique/ Athermique</b>	Transformation <b>sans échange de chaleur</b> avec le milieu extérieur

# Notion d'état standard

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

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

- **$P^0 = 1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa} = 0,9872\text{ atm} = 750\text{ mm Hg}$**

# Notion d'état standard de référence

- Etat physique **le plus stable** à  $P^0$  et à la température  $T$  considérée

<b>Hydrogène</b>	$H_2(g)$
<b>Azote</b>	$N_2(g)$
<b>Oxygène</b>	$O_2(g)$
<b>Fluor, Chlore , Gaz rares...</b>	$F_2(g)$ , $Cl_2(g)$ , $He(g)$ ...
<b>Carbone</b>	$C(s)$ = graphite
<b>Silicium</b>	$Si(s)$
<b>Iode</b>	$I_2(s)$ = cristal d'iode
<b>Brome</b>	$Br_2(l)$

# Conclusion

- Pour une température:
  - Plusieurs états standards mais **un seul** état standard de référence
- Ex :  $T = 100^{\circ} \text{C}$  (373, 15 K) , l'eau possède:
  - **2 états** standards : liquide ou gazeux
  - **1 seul état** standard de référence: **gazeux** (+ stable à cette Température)

# Nature des réactions chimiques

- Synthèse:  $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- **Combustion:**  $\text{C}_4\text{H}_8 \text{ (g)} + 6 \text{O}_2 \text{ (g)} = 4 \text{CO}_2 \text{ (g)} + 4 \text{H}_2\text{O (g)}$
- **Dissociation:**  $\text{Cl}_2 \text{ (g)} = 2 \text{Cl (g)}$  : Cycle de Hess !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!  
 $\text{Br}_2 \text{ (g)} = 2 \text{Br (g)}$   
→ Les dissociations ( dans le cours ) se font à l'état gazeux \*1

# Quelles sont les propositions vraies ?

- A) Un système ouvert échange seulement de la matière avec le milieu extérieur
- B) Si un système reçoit de l'énergie , celle-ci est comptée positivement
- C) Les variables intensives dépendent de la quantité de matière présent dans le système
- D) Une transformation isobare se fait à volume constant
- E) Les propositions A, B, C, D sont fausses

A) Un système ouvert échange ~~seulement~~ de la **matière et de l'énergie** avec le milieu extérieur

B) Si un système reçoit de l'énergie , celle-ci est comptée positivement

C) Les variables **intensives ne** dépendent **pas** de la quantité de matière présent dans le système ( mémo **in** = indépendant)

D) Une transformation isobare se fait à ~~volume~~ **Pression** constant

E) Les propositions A, B, C, D sont fausses

# Quelles sont les propositions vraies ?

- A) Un système fermé échange de la matière avec le milieu extérieur
- B) Les fonctions d'état sont des grandeurs intensives, qui ne dépendent pas du chemin suivi.
- C) Une transformation athermique se fait sans échange de chaleur
- D) L'état standard de référence du carbone et du silicium est solide
- E) Les propositions A, B, C, D sont fausses

- Un système fermé échange de la ~~matière~~ **Energie** avec le milieu extérieur
- Les fonctions d'état sont des grandeurs ~~intensives~~ **Extensives**, qui ne dépendent pas du chemin suivi.
- Une transformation athermique se fait sans échange de chaleur.
- L'état standard de référence du carbone et du silicium est solide. ++
- E) Les propositions A, B, C, D sont fausses

# Le premier principe de la thermodynamique

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

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

- **2 fonctions d'état: Energie interne  $U$  , Enthalpie  $H$**

# Energie interne U ( volume constant )

Définition	<ul style="list-style-type: none"><li>• <u>Fonction d'état</u> extensive ( <u>Indépendant du chemin suivi</u> )</li><li>• Somme de l'ensemble des énergies du système</li></ul>
Variation d'énergie interne $\Delta U$	<ul style="list-style-type: none"><li>• Egale à la somme des <b>quantités de chaleur Q</b> et de <b>travail W</b> échangées entre le système et le milieu extérieur: <math display="block">\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q</math></li></ul>
Transformation à <b>volume constante</b> (isochore)	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Le travail W est nul ( = 0 )</b></li><li>• Energie échangée uniquement sous forme de de chaleur Q</li></ul> $\Delta U = Q_v \text{ ( Mémo : U.V)}$
Unité: Energie interne U , travail , chaleur	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Joule (J)</b></li></ul>

# Enthalpie H ( pression constante )

Définition	<ul style="list-style-type: none"><li>• <u>Fonction d'état</u> extensive ( <u>Indépendant du chemin suivi</u> ) :</li></ul> $H = U + PV$ <ul style="list-style-type: none"><li>• Somme de l'ensemble des énergies du système</li></ul>
Variation d'enthalpie $\Delta H$	<ul style="list-style-type: none"><li>• Si transformation avec des composés gazeux: <math display="block">\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)_{\text{gaz}}</math></li><li>• Si transformation isotherme avec <b>gaz parfaits</b> <math display="block">\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{\text{gaz}}</math> <math display="block">\Delta n_{\text{gaz}} = \text{nb mole ( produit) } - \text{nb mole ( réactif )}</math></li></ul>
Unité: Enthalpie H / Energie interne U : Température	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Joule</b></li><li>• <b>Kelvin</b></li></ul>
Transformation à <b>pression constante</b> ( isobare)	$\Delta H = Q_p \text{ (Mémo : HP)}$

# Application

- On considère la réaction suivante :  $\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{CHOH}_{3(g)}$
- A 298 K, sous 1 bar, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  de la réaction vaut environ : -100 KJ. Calculer  $\Delta H$  pour cette réaction en considérant les gaz comme parfait.  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{\text{gaz}}$
- $\Delta H = -100\ 000 + 8,314 \cdot 298 \cdot \Delta n_{\text{gaz}}$
- $\Delta n_{\text{gaz}} = \text{nb mole ( produit) } - \text{nb mole ( réactif )}$
- $\Delta n_{\text{gaz}} = 1 - ( 1 + 2 ) = 1 - 3 = - 2$

- $\Delta H = -100\ 000 + 8,314 \cdot 298 \cdot (-2)$

Le jour du Concours : on s'implifie

- $\Delta H = -100\ 000 + 8 \cdot 300 \cdot (-2)$

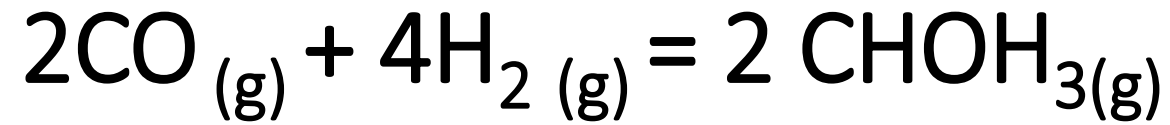
- $\Delta H = -100\ 000 + 2400 \cdot (-2)$

- $\Delta H = -100\ 000 - 4800$

- $\Delta H = -104\ 800\ \text{J} = -104,8\ \text{KJ}$

( Résultat approché )

- On considère la réaction suivante :  $2\text{CO}_{(g)} + 4\text{H}_{2(g)} = 2\text{CHOH}_{3(g)}$
- A 298 K, sous 1 bar, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  de la réaction vaut environ : -200 KJ. Calculer  $\Delta H$  pour cette réaction en considérant les gaz comme parfait.  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $\Delta H = \Delta U + R.T.\Delta n_{\text{gaz}}$



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

- $\Delta H = -200\ 000 + 8,314 \cdot 298 \cdot \Delta n_{\text{gaz}}$

- $\Delta n_{\text{gaz}} = \text{nb mole ( produit )} - \text{nb mole ( r\u00e9actif )}$

- $\Delta n_{\text{gaz}} = 2 - ( 4 + 2 ) = 2 - 6 = -4$

On s'implifie pour le Concours :

- $\Delta H = -200\ 000 + 8 \cdot 300 \cdot (-4) = -200\ 000 + 2400 \cdot (-4)$

- $\Delta H = -200\ 000 - 9600 = -209\ 600\ \text{J} = -209,6\ \text{KJ}$

# Capacité calorifique : c ou C

Capacité calorifique molaire ou massique	<ul style="list-style-type: none"><li>Quantité de chaleur à apporter à 1 mole ou 1 kg d'un <u>corps pur</u>, à pression constante <u>ou</u> volume constant, pour augmenter sa température de 1 K sans changement de phase.</li></ul>
Transformation à pression constante ( isobare )	$Q = m.c_p.\Delta T = n.C_p.\Delta T$ <ul style="list-style-type: none"><li><math>c_p</math> : capacité calorifique massique : <math>J.kg^{-1}.K^{-1}</math></li><li><math>C_p</math> : capacité calorifique molaire: <math>J.mol^{-1}.K^{-1}</math></li><li><math>Q</math> : Quantité de chaleur: J</li><li><math>m</math> : masse : kg</li><li><math>\Delta T</math> : différence de température: kelvin</li></ul>
Transformation à volume constant (isochore)	$Q = m.c_v.\Delta T = n.C_v.\Delta T$ ( c'est la même juste on met « v » pour dire que c'est à volume constant)
Pour une phase condensée liquide ou solide	$(\Delta H = \Delta U = n.C.\Delta T)$

# Application

- Quelle quantité de chaleur, sous la pression atmosphérique, faut-il fournir à 188 grammes de  $\text{MgCl}_2$  pour élever sa température de 20 K ?
- Données :  $C_p (\text{MgCl}_2) = 125 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ,  $M(\text{MgCl}_2) = 94 \text{ g.mol}^{-1}$
- Quand on vous demande la quantité de chaleur d'un corps  $Q$  ( ici le  $\text{MgCl}_2$ ), il n'y a qu'une formule :  $Q = m.c_p.\Delta T = n.C_p.\Delta T$
- Les données vous donnent la capacité calorifique molaire , on utilise donc la formule incluant les moles :  $Q = n.C_p.\Delta T$

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

- Les données nous donnent pas le nombre de mole  $n$  , calculons donc le nb de mole :
- $n = m (\text{MgCl}_2) / M (\text{MgCl}_2) = 188 / 94 = 2$  moles
- $n = (\text{g}) / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = \text{mol}$ 
  - si vous avez convertis la masse du  $\text{MgCl}_2$  en Kilo, vous n'annulez pas les grammes de la masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T = 2 * 125 * 20 = 40 * 125 = 5000 \text{ J} = 5 \text{ KJ}$

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

- **Quelle quantité de chaleur, sous la pression atmosphérique, faut-il fournir à 47 grammes de  $\text{MgCl}_2$  pour élever sa température de 20 K ?**
- **Données :  $C_p (\text{MgCl}_2) = 250 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ,  $M(\text{MgCl}_2) = 94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$**

# Correction

- Les données vous donnent la capacité calorifique molaire , on utilise donc la formule incluant les moles :  $Q = n.C_p.\Delta T$

- Les données nous donnent pas le nombre de mole  $n$  , **calculons donc le nb de mole :**

$$n = m (\text{MgCl}_2) / M (\text{MgCl}_2) = 47 / 94 = 1/2 \text{ mole}$$

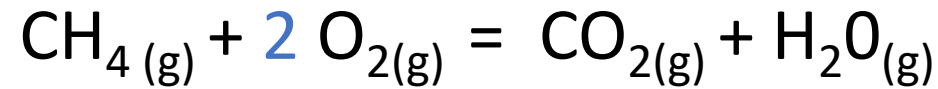
- $Q = n.C_p.\Delta T = 1/2 * 250 * 20 = 10 * 250 = 2500 \text{ J} = 2,5 \text{ KJ}$

# Enthalpie standard de formation

<p>Définition</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>Formation d'<b>une mole</b> d'une espèce ( CO<sub>2</sub>) à partir des <b>corps purs simples</b> dans leur <b>état standard de référence</b> à la température T ( C (s) + O<sub>2</sub>(g) ) :</li></ul> <p style="text-align: center;">Ex: C (s) + O<sub>2</sub>(g) = CO<sub>2</sub>(g)</p>
<p>Enthalpie <b>standard</b> de <b>formation</b> / Unité Enthalpie standard de formation d'un corps pur</p>	<ul style="list-style-type: none"><li><math>\Delta_f H^0</math> / Kj.mol<sup>-1</sup></li><li><math>\Delta_f H^0</math> (corps pur dans son état standard de référence) = <b>0</b></li></ul> <p style="text-align: center;">Ex: <math>\Delta_f H^0</math> ( C (s) ) = 0</p>
<p>Pour calculer <b>l'enthalpie standard d'une réaction</b> en connaissant l'enthalpie standard de formation des éléments</p>	<ul style="list-style-type: none"><li><math>\Delta_r H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0 \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^0 \text{ initiaux} * 1</math></li><li><math>\Delta_r H^0 &gt; 0</math> : réaction <b>endothermique</b> : absorbe de la chaleur</li><li><math>\Delta_r H^0 &lt; 0</math> : réaction <b>exothermique</b> : cède de la chaleur</li><li><math>\Delta_r H^0 = 0</math> : réaction <b>athermique</b> : échange pas de chaleur</li></ul>

# Application:

- Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H_r^0$  de la réaction suivante:



Données :  $\Delta_f H^0$  : (  $\text{CH}_4(g)$  ) = 300 ; (  $\text{O}_2(g)$  ) = 0 ; (  $\text{CO}_2(g)$  ) = 500  
(  $\text{H}_2\text{O}(g)$  ) = 100

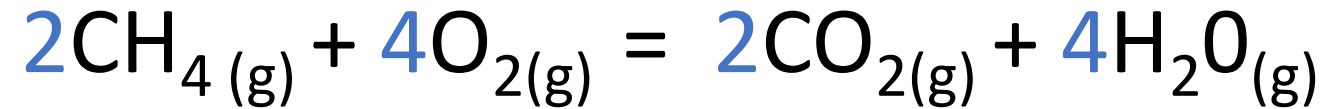
- $\Delta H_r^0 = \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ initiaux}$
- $\Delta H_r^0 = ( 500 + 100 ) - ( 300 + 2 * 0 ) = 600 - 300 = \mathbf{300 \text{ Kj.mol}^{-1}}$

- La réaction est donc:

$\Delta_r H^\circ > 0$  ( = 300) : réaction **endothermique** :  
absorbe de la chaleur

$$\sum \nu. \Delta H_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu. \Delta H_f^\circ \text{ initiaux}$$

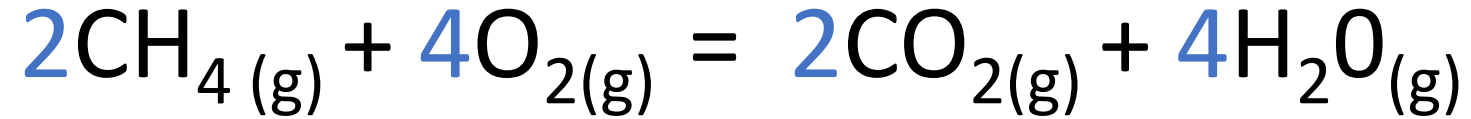
- Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H_r^0$  de la réaction suivante:



Données :  $\Delta_f H^0$  : (  $\text{CH}_4(g)$  ) = 300 ; (  $\text{O}_2(g)$  ) = 0

(  $\text{CO}_2(g)$  ) = 500 ; (  $\text{H}_2\text{O}(g)$  ) = 100

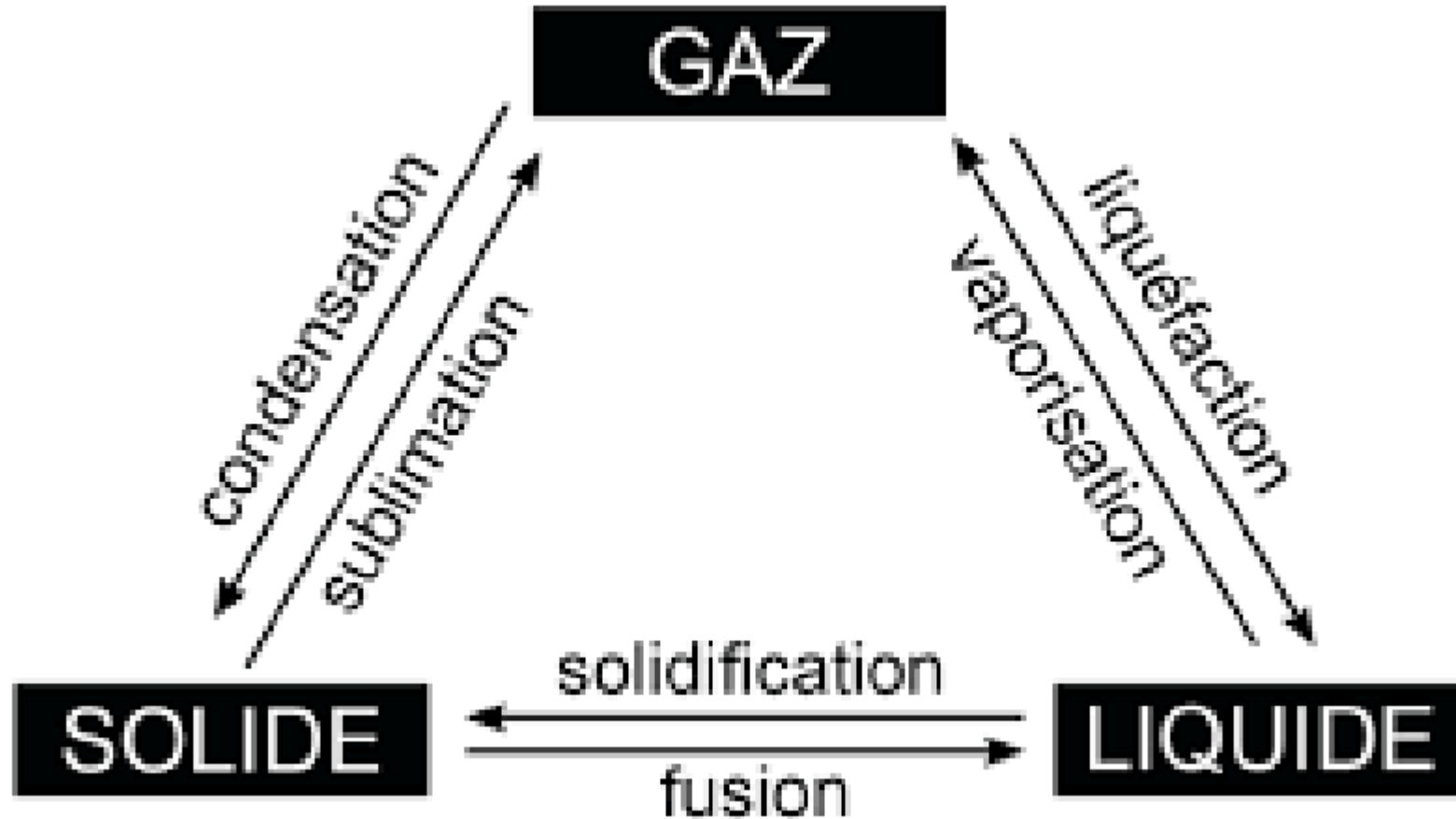
# Correction



Données :  $\Delta_f H^\circ$  : (  $\text{CH}_4(g)$  ) = 300 ; (  $\text{O}_2(g)$  ) = 0 ; (  $\text{CO}_2(g)$  ) = 500 ; (  $\text{H}_2\text{O}(g)$  ) = 100

- $\Delta H_r^\circ = \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ finaux} - \sum \nu \cdot \Delta H_f^\circ \text{ initiaux}$
- $\Delta H_r^\circ = ( 2*500 + 4*100 ) - ( 2*300 + 4*0 ) = 1400 - 600 = \mathbf{800 \text{ Kj.mol}^{-1}}$
- $\Delta_r H^\circ > 0$  ( = 800 ) : réaction **endothermique** : absorbe de la chaleur

# Enthalpie standard de changement d'état



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

# Energie de liaison : $D_{A-B}$

( Energie de dissociation )

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



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

- Toujours positive +++

# Calcul de $\Delta H_r^0$ : Loi de Hess

## Cycle thermodynamique ( cycle de Hess)



$$\Delta H_{r4} = \Delta H_{r1} + \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3}$$

$$\Delta H_{r1} = \Delta H_{r2} + \Delta H_{r3} - \Delta H_{r4}$$

- Le sens des flèches conditionne le signe à mettre devant  $\Delta H_r^0$
- Pour aller de l'état initial à l'état final , on passe par deux intermédiaires dont les enthalpies sont **connues**.

# Calcul de $\Delta H_r^0$ : 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 :

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

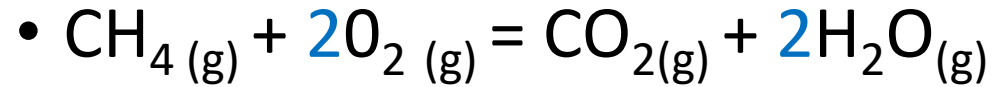
avec  $\Delta T = (T2 - T1)$

# Application

- On considère la réaction suivante :  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à **1600 K**
- Données à (**800 K**) :  $C_p(\text{CH}_4(\text{g})) = 5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ,  $C_p(\text{O}_2(\text{g})) = 30 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ,  
 $C_p(\text{CO}_2(\text{g})) = 40 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 35 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ,  
 $\Delta_r H^0 = -700 \text{ KJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_r H^\circ(T2) = \Delta_r H^\circ(T1) + \Delta T.(\sum C_p \text{ finaux} - \sum C_p \text{ initiaux})$   
avec  $\Delta T = (T2 - T1)$

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

avec  $\Delta T = (T2 - T1)$



- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + (1600-800)^* [ (40+2*35) - (2*30 +5) ]$

- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + (800)^* [ 110 - 65 ]$

- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + (800)^* [ 45 ]$

- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + 36\,000$

- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -664\,000 \text{ J.mol}^{-1} = -664 \text{ KJ.mol}^{-1}$

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

avec  $\Delta T = (T2 - T1)$

- On considère la réaction suivante :  $2\text{CH}_4(g) + 4\text{O}_2(g) = 2\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(g)$
- Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à **1600 K**
- Données à (**800 K**) :  $C_p(\text{CH}_4(g)) = 5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ,  $C_p(\text{O}_2(g)) = 30 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
 $C_p(\text{CO}_2(g)) = 60 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}(g)) = 35 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$   
 $\Delta_r H^0 = -700 \text{ KJ.mol}^{-1}$

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

avec  $\Delta T = (T2 - T1)$

- $2\text{CH}_4(g) + 4\text{O}_2(g) = 2\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(g)$
- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + (1600-800)* [(2*60+4*35) - (4*30 + 2*5)]$
- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + (800)* [260 - 130]$
- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + (800)* [130]$
- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -700\,000 + 104\,000$
- $\Delta_r H^\circ(1600 \text{ K}) = -596\,000 \text{ J.mol}^{-1} = -596 \text{ KJ.mol}^{-1}$

# 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

- **Principe d'évolution**
- 2 fonctions d'état : **Entropie S** , **Enthalpie libre G**

# Entropie S

Définition	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fonction d'état extensive relié à la notion d'ordre ou de désordre</li><li>• Renseigne sur la spontanéité ou non de la transformation</li><li>• <math>S_{\text{gaz}} &gt; S_{\text{liquide}} &gt; S_{\text{solide}}</math></li></ul>
Variation d'entropie d'une réaction $\Delta S_r^\circ$ (selon Hess)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Si réaction <math>S(A) + S(B) = S(C) + S(D) * 1</math> <math display="block">\Delta S_r^\circ = [S(C) + S(D)] - [S(A) + S(B)]</math> <math display="block">\Delta S_r^\circ = \sum v.S^\circ_{\text{finaux}} - \sum v.S^\circ_{\text{initiaux}}</math></li><li>• Tendence qu'aura un système à disperser son énergie dans le milieu extérieur sous forme d'agitation thermique</li></ul>
<b>Système isolé</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>\Delta S = 0</math>, évolution réversible, système à l'équilibre</li><li>• <math>\Delta S &gt; 0</math>, évolution irréversible, transformation spontanée, l'entropie de l'univers ↗ always</li></ul>

# Enthalpie libre G / Energie libre F

	Enthalpie libre G ( J.mol <sup>-1</sup> )	Energie libre F
Définition	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fonction d'état extensive</li> <li>Conditionne la spontanéité d'une réaction:  <math>\Delta G^{\circ} &gt; 0</math> : endergonique , non spontanée  <math>\Delta G^{\circ} = 0</math> : équilibre , la réaction n'évolue plus  <math>\Delta G^{\circ} &lt; 0</math> exergonique, spontanée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fonction d'état extensive</li> </ul>
Prévoir l'évolution d'un système <u>non isolé</u> à	<ul style="list-style-type: none"> <li>T et P constants : GTP</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>T et V constant : FTV</li> </ul>
Formule	$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \cdot \Delta_r S^{\circ}$ T en kelvin	$F = U - T \cdot S$
Formule selon Hess	$\Delta_r G^{\circ} = \sum v \cdot \Delta G^{\circ} \text{ finaux} - \sum v \cdot \Delta G^{\circ} \text{ initiaux}$	

# Application

- Calculer l'enthalpie libre standard à 300 K
- Données :  $\Delta_r H^0 = 300 \text{ J.mol}^{-1}$  ;  $\Delta_r S^0 = 30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T. \Delta_r S^0$
- $\Delta_r G^0 = 300 - 300 * 30$
- $\Delta_r G^0 = 300 - 9000$
- $\Delta_r G^0 = - 8700 \text{ J.mol}^{-1}$
- $\Delta_r G^0 < 0$  exergonique, spontanée

# A vous de jouer

- Calculer l'enthalpie libre standard à 500 K
  - Données :  $\Delta_r H^0 = 200$  ;  $\Delta_r S^0 = 20$

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

# Correction

- $\Delta_r G^\circ = - 9800 \text{ J.mol}^{-1}$

- $\Delta_r G^\circ < 0$  exergonique, spontanée