

Echange d'énergie sous forme de chaleur

Capacité calorifique molaire C_p ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

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

Calorie (*cal*)

$$Q = m. cal. \Delta T$$

Chaleur spécifique c ($J.g^{-1}.K^{-1}$)

$$Q = m. c. \Delta T$$

Chaleur latente L ($J.mol^{-1}$)

Premier principe de thermodynamique

⇒ **L'énergie se conserve**

Transfert d'énergie sous forme de travail W (*Joule*)

$$W = -F. \Delta l = -P. \Delta V$$

Energie interne ΔU

$$\Delta U = Q + W = \text{chaleur} + \text{travail}$$

$$\Delta U = Q - P. \Delta V$$

Enthalpie ΔH

$$\Delta H = \Delta U + P. \Delta V = \Delta U + R. T. \Delta n_{gaz} \quad (\text{si } T = \text{cte})$$

Enthalpie standard ΔH°

A partir de corps simples : $C_{(s)}$, $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, $I_{2(s)}$, $Br_{2(l)}$, ...

Enthalpie standard de formation ΔH°_F

$$\Delta H^\circ_F (\text{corps simples}) = 0$$

Enthalpie de liaison ΔH_L (ou énergie de liaison E_L)

A partir d'atomes gazeux isolés : $N_{(g)}$, $H_{(g)}$, ...

Détermination de ΔH

- Système fermé (ou bombe calorimétrique) : $\Delta V = 0$ $Q = \Delta U$
- Système ouvert (ou calorimètre) : $\Delta P = 0$ $Q = \Delta H$
- Pas de conditions : $P = \text{cte}$; $T = 298 \text{ K}$ (25°C)

Méthode expérimentale

- **Calorimètre** $-Q_{reçue} = \Delta H_R$

$$\Delta H_R = |m \cdot c \cdot \Delta T| = |n \cdot C_P \cdot \Delta T| \quad n \cdot C_P = C \text{ (capacité calorifique totale)}$$

$$Q_{reçue} = (m_e \cdot c_e + m \cdot c) \cdot \Delta T$$

- **Bombe calorimétrique** $-Q_{reçue} = \Delta U_R$

$$\Delta H_R = \Delta U_R + R \cdot T \cdot \Delta n_{gaz}$$

Méthodes théoriques

- Loi de Hess

$$\Delta H^\circ_R = \sum n \Delta H^\circ_F (\text{produits}) - \sum n \Delta H^\circ_F (\text{réactifs})$$

- Méthodes par cycle thermodynamique
 - Méthode par combinaison d'équation
- } *Même résultat*

- Méthode avec E_L

$$\Delta H^\circ_R = \sum n E_L (\text{produits}) - \sum n E_L (\text{réactifs})$$

- Loi de Kirchhoff

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + (n \cdot C_P (\text{produits}) - n \cdot C_P (\text{réactifs})) \cdot \Delta T$$

Deuxième principe de thermodynamique

- ⇒ **Au cours d'une transformation spontanée d'un système isolé, l'entropie ne peut pas diminuer : $\Delta S > 0$**

Entropie S (= désordre) $\Delta S = Q/T = \Delta H/T$ ($J.K^{-1}$ ou $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

- ⇒ $\Delta S = 0$: transformation réversible
⇒ $\Delta S > 0$: transformation irréversible

Entropie standard S°

Troisième principe de thermodynamique

- ⇒ **L'entropie molaire standard d'un corps pur parfaitement cristallisé à $T = 0$ K est nulle**

$$\Delta S_R^\circ = \sum n_p S^\circ_{(produits)} - \sum n_r S^\circ_{(réactifs)}$$

Transformation à $P = \text{cte}$ et T variable

$$\Delta S = n \cdot C_p \cdot \ln \frac{T_f}{T_i} = m \cdot c \cdot \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Transformation avec changement d'état ($T = \text{cte}$)

$$\Delta S = \frac{n \cdot L_V}{T_V}$$

Enthalpie libre G (de Gibbs) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
Enthalpie libre standard G°

$$\Delta G_R^\circ = \sum n_p \Delta G_F^\circ (\text{produits}) - \sum n_r \Delta G_F^\circ (\text{réactifs})$$

Variation d'enthalpie libre standard de formation ΔG_F° ΔG_F° des corps simples = 0

- $\Rightarrow \Delta G < 0$: transformation spontanée
- $\Rightarrow \Delta G > 0$: transformation non spontanée
- $\Rightarrow \Delta G = 0$: transformation en équilibre

Energie libre (pour $V = \text{cte}$) $\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S$

Relation entre ΔA et ΔG $\Delta G = \Delta A + R \cdot T \cdot \Delta n$

$$\Delta G = V \cdot \Delta P - S \cdot \Delta P$$
$$\Delta G = V \cdot \Delta P \quad (\text{pour une réaction chimique car } T = \text{cte})$$

Enthalpie libre molaire g $g = g^\circ + R \cdot T \cdot \ln P$ (si $n = 1$)

$n \cdot g = n \cdot g^\circ + n \cdot R \cdot T \cdot \ln P$ (si $n \neq 1$)