

I / Récapitulatif sur l'enthalpie (H), l'entropie (S), l'enthalpie libre (G)

L'enthalpie (H) est une fonction d'état ; c'est à dire une grandeur extensive (proportionnelle à la quantité globale de matière du système). Sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final

Il faut retenir que l'enthalpie (H) est à pression constante

L'entropie (S) est, elle aussi, une fonction d'état. Elle est ce qu'on appelle un principe d'évolution permettant de savoir si la réaction est spontanée ou non (dans des systèmes isolés).

C'est une notion d'ordre microscopique.

Dans l'univers par exemple, on a l'entropie qui augmente continuellement.

Si $S > 0$; dans un système isolé, la transformation sera spontanée

Si $S = 0$; dans un système isolé, le système sera à l'équilibre

L'enthalpie libre (G) est aussi une fonction d'état (donc même caractéristiques que l'enthalpie et l'entropie).

PAR CONTRE, elle est à **pression et température constante !!!**

$$G = H - TS$$

A pression constante, je le rappelle, on a la variation de l'enthalpie (H) qui est égale à la quantité de chaleur
Voici la démonstration :

Démo:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} \\ &= U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} + P.V_{\text{final}} - P.V_{\text{initial}} \\ &= \Delta U + P.\Delta V \\ &= -P.\Delta V + Q + P.\Delta V \\ &= Q\end{aligned}$$

Donc lorsqu'on va chercher la variation de l'enthalpie libre, on aura cette formule :

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

Donc on a bien vu que l'enthalpie libre (G) est lié à la notion d'entropie.

On pourra donc dire que grâce au signe de cette variation d'énergie libre si la réaction est spontanée ou non

Voici la diapo de la tut' rentrée à ce sujet :

Evolution spontanée :

Soit la réaction : $A+B \leftrightarrow C+D$

➤ $\Delta_r G^0 < 0$: la transformation est spontanée, exergonique dans le sens de formation C+D.

➤ $\Delta_r G^0 > 0$: la transformation est endergonique, elle est non spontanée dans le sens C+D.

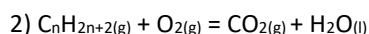
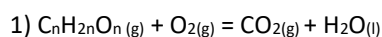
➤ $\Delta_r G^0 = 0$: La transformation est à l'équilibre, elle n'évolue pas.

Enthalpie (H)	Entropie (S)	Enthalpie libre (G)
<ul style="list-style-type: none"> - Fonction d'état - Grandeur extensive - A pression constante 	<ul style="list-style-type: none"> - Fonction d'état - Grandeur extensive - Notion d'ordre microscopique <p>Dans un système isolé :</p> <ul style="list-style-type: none"> • $S > 0$: transfo spontanée • $S = 0$: système à l'éq. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fonction d'état - Grandeur extensive - A pression et température constante - $G = H - TS$ <p>Lié à l'entropie -> détermine la spontanéité de la transformation</p> <p>$A+B = C+D$</p> <p>Si sa variation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • < 0 : transfo spontanée, exergonique • > 0 : transfo non spontanée dans le sens C+D • $= 0$: transfo à l'équilibre, pas d'évolution

II / Résoudre une équation de réaction de combustion

Dans un premier temps, il faut se rappeler qu'une réaction de combustion c'est la formation de dioxyde de carbone gazeux et d'eau liquide via la décomposition d'un hydrocarbure C_nH_{2n} et de dioxygène.

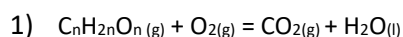
On aura donc une réaction :



/!\ HYPER IMPORTANT : IL FAUDRA EQUILIBRER CETTE REACTION /!

En utilisant ... des coefficients stœchiométriques. Ce sont des valeurs n entières permettant de dire le nombre de molécules présentes.

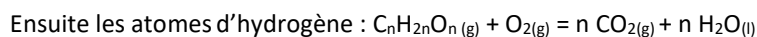
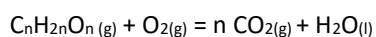
Comment les déterminer ?



On calcule le nombre d'atomes du côté des réactifs : n C ; 2n H ; n O ; x O_2 soit 2x O + n pour les réactifs

Pour les produits :

Dans un premier temps on va équilibrer les atomes de Carbone donc ça donne :



1H																	2He				
3Li	4Be															5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12Mg															13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr				
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe				
55Cs	56Ba	57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn				

IV / Comment construire un cycle thermodynamique ?

Nous allons utiliser un exemple très concret pour l'expliquer. On rappelle que cela nécessite beaucoup, beaucoup d'entraînements.

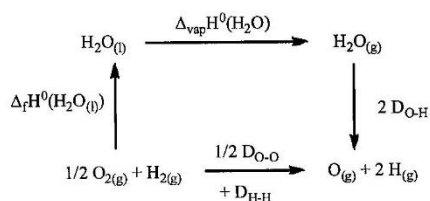
Déterminer l'énergie de la liaison O-H dans la molécule d'eau :

Données : $\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_fH^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D_{\text{H-H}} = 430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D_{\text{O-O}} = 480 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

A. $660 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B. $420 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ C. $920 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D. $380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ E. Les propositions A, B, C et D sont fausses

(Note : dans le diagramme, toutes les flèches sont orientées pour avoir des valeurs positives mais on peut très bien mettre les flèches dans le sens que l'on souhaite en rajoutant de « - »)

- Dans l'énoncé on nous donne une enthalpie de formation. On commence donc par écrire la réaction de formation de l' $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (à partir des corps purs simples) : flèche de gauche
- Et on essaye ensuite de faire le cycle en passant par d'autres intermédiaires en faisant la technique des lego® (car on a dans les données certaines valeurs d'énergie de liaison), c'est-à-dire on casse les liaisons (flèche du bas) pour en reformer d'autres (flèche de droite).
- Seulement, quand on fait ça, on est partis de composés gazeux donc l' H_2O formée est gazeuse et a besoin d'être liquéfiée pour arriver au produit final (opposé de vaporisation présente dans l'énoncé). On ajoute donc la dernière flèche !



Après avoir trouvé le cycle thermodynamique, on isole la valeur qui nous intéresse grâce à la loi de Hess et on :

- Ajoute les valeurs qui sont sur les flèches dans le sens dans lequel on va
- Soustrait les valeurs qui sont sur les flèches dans le sens opposé

D'après la loi de Hess :

$$2D_{\text{O-H}} = -\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_fH^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + D_{\text{H-H}} + \frac{D_{\text{O-O}}}{2}$$

$$\Rightarrow D_{\text{O-H}} = \frac{1}{2} \left[-\Delta_{\text{vap}}H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_fH^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + D_{\text{H-H}} + \frac{D_{\text{O-O}}}{2} \right]$$

$$\Rightarrow D_{\text{O-H}} = \frac{1}{2} \left[-40 + 280 + 430 + \frac{480}{2} \right] \quad \text{A.N. : } D_{\text{O-H}} = 455 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Réponse : E.

Dans de très nombreux cas, le cycle commence par la présence des corps purs simples (cf III) permettant ainsi, grâce à l'enthalpie de formation, de former la molécule finale. On utilisera un nombre x d'états intermédiaires permettant d'arriver à la formation de cette molécule finale.

Ce qui est important, c'est de faire attention à la direction de la flèche. Pourquoi ?
Parce que, comme on l'a vu, si on veut l'opposé, on aura donc l'opposé de la valeur.

Exemple : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Si on nous demande l'enthalpie de formation de la molécule d'eau liquide, alors on va utiliser la valeur positive tandis que si nous demande la déstructuration de la molécule d'eau liquide on aura : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \leftarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

C'est-à-dire, par conséquent, la valeur négative de l'enthalpie de formation parce qu'on fait l'opposé, ici.

Dans 99,9 % des cas, il faut savoir que c'est l'énoncé qui vous donne la réponse, donc lisez-les avec attention ☺

réaction de formation d'un composé
→ **Enthalpie standard de formation**

formation/dissociation de liaisons
→ **Énergies de liaison**

réaction de changement d'état d'un corps pur
→ **Enthalpie standard de changement d'état**