

Plan du cours

- Chapitre I:

Thermodynamique chimique

- Chapitre II:

Oxydoréduction

- Chapitre III:

Oxydoréduction – Aspects
thermodynamiques (cinétiques)

Quelques rappels de la Thermodynamique chimique

Chapitre 9

Thermodynamique chimique

**Le premier principe:
grandeurs du système
ou de réaction**

Objectif

- La thermodynamique chimique s'intéresse aux **échanges énergétiques** d'un système contenant une (ou plusieurs) réaction(s) chimique(s).
- Le but de la thermodynamique chimique est de décrire des **transformations** de la matière et des bilans énergétiques.

Plan du chapitre

1. Le système physico-chimique et ses transformations
2. L'état standard
3. Le premier principe – Fonctions d'état U et H
4. Grandeurs du système
5. Grandeurs de réaction

Caractéristiques du système

- **Paramètres du système :**

- ✓ **Paramètres extensifs:** paramètres **additifs** liés à la quantité de matière (exemple: masse, nombre de moles, volume...);
- ✓ **Paramètres intensifs:** paramètres **non additifs**, indépendants de la quantité de matière (exemple: température, pression, masse volumique, fractions molaires...).
- ✓ **Paramètres de contrainte** (contrôlés par l'opérateur): température T , pression P (volume V);
- ✓ **Paramètres de composition:** quantités de matière n_i , fractions molaires x_i .

Caractéristiques du système

- **Exemples de systèmes :**

- Système **homogène**: comprend une seule phase uniforme ($\varphi = 1$).
 - ✓ **Mélange gazeux**: loi du gaz parfait ($PV = nRT$)
 - ✓ **Solution aqueuse**: le solvant dissout diverses espèces (solutés) et conduit à une phase liquide uniforme .
- Système **hétérogène**: possède plusieurs phases ($\varphi \geq 2$).

Transformation du système

- Une transformation correspond au passage du système d'un état défini initial (**E.I.**) à un état défini final (**E.F.**).
- Il existe deux types de transformation: transformation **irréversible** et **réversible**.

Transformation du système

- **Equation-bilan :**

➤ La réaction chimique traduit l'évolution du système de l'E.I. à l'E.F..



✓ \Leftrightarrow : l'évolution **irréversible** peut se faire selon les conditions dans le sens $\xrightarrow{1}$ ou dans le sens $\xleftarrow{2}$.

✓ Conservation de la matière: $0 = \sum_i \nu_i A_i$

Exemple: $- \text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \Leftrightarrow 2 \text{NH}_3$;

$$- 0 = 2 \text{NH}_3 - \text{N}_2 - 3 \text{H}_2.$$

Transformation du système

- **Avancement de réaction :**

➤ Cinétique: A $t = 0$, la quantité de A_i est $n_i(0)$.

A t , la quantité de A_i est $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$,
 ξ est l'avancement de la réaction:

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

➤ Thermodynamique: ξ est variable de De Donder.

- $\xi > 0$, évolution dans le sens $\xrightarrow{1}$,

- $\xi < 0$, évolution dans le sens $\xleftarrow{2}$.

L'état standard

- **Pression standard :**

- *Pression standard*: correspond à une pression $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

- **Température :**

- Pas de température standard.
- Pour un constituant, il y a des états standard à chaque température.

Etat physique standard

- **Constituant gazeux :**

➤ L'état standard d'un gaz pur (P) ou dans un mélange (P_i), à la température T , correspond à ce gaz pur sous $P^0 = 1$ bar, à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait (absence d'interactions).

➤ L'état physique standard peut être réel ou hypothétique:

Ex: - Etat réel: $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à 25 °C, 10^{-3} bar;

- Etat standard : $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ (\equiv gaz parfait) à 25 °C, sous $P^0 = 1$ bar.

Etat physique standard

- **Constituant en phase condensée :**
 - Etat standard d'un corps pur liquide ou solide: correspond à ce constituant pur sous $P^0 = 1$ bar, à la même température T , et dans le même état physique liquide (ou solide).
 - Cet état physique est en général réel, car la pression a une très **faible influence** sur les phases condensées.

Etat physique standard

- **Constituant en solution aqueuse :**

➤ Solution = solvant + soluté:

- Pour un solvant, l'état standard correspond au corps pur à l'état liquide sous $P^0 = 1$ bar, à la même température T .
- Pour un soluté, l'état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $C^0 = 1$ mol.L⁻¹, sous $P^0 = 1$ bar. Les interactions entre les particules de soluté sont **nulles**, comme la solution est **infiniment diluée**.

Etat standard de référence d'un élément

- **Définition :**

➤ L'état standard de référence d'un élément à T est l'état standard correspondant à la phase thermodynamiquement stable à T .

- **Exemples :**

<u>Elément</u>	<u>Etat standard de référence</u>
- chlore à 25 °C	→ $\text{Cl}_{2(g)}$ à 25 °C sous $P^0 = 1$ bar,
- brome à 25 °C	→ $\text{Br}_{2(l)}$ à 25 °C sous $P^0 = 1$ bar,
- iode à 25 °C	→ $\text{I}_{2(s)}$ à 25 °C sous $P^0 = 1$ bar,
- fer à 25 °C	→ Fe_α variété cristalline stable à 25 °C sous $P^0 = 1$ bar,
- fer à 1000 °C	→ Fe_γ variété cristalline stable à 1000 °C sous $P^0 = 1$ bar.

Le premier principe

- **Premier principe de la thermodynamique :**

Dans un système fermé et macroscopiquement au repos, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de **travail W** ou d'**énergie thermique Q** .

$$\Delta U_I^F = U_F - U_I = (W + Q)_I^F$$

- **Fonctions d'état U et H :**

- **Energie interne U** caractérise une énergie propre à un système d'origine microscopique (énergie cinétique et énergie potentielle).
- **Enthalpie H** , sa variation mesure la quantité d'énergie thermique transférée pendant une transformation **monobare**.

$$H = U + PV$$

Expression du travail

- **Travail W** : la somme des travaux transférés du système au milieu extérieur ou réciproquement (si $W > 0$, travail reçu par le système).
- Dans ce cours, on s'intéresse seulement au travail mécanique (forces de pression):

$$W = -\int_I^F P_e dV$$



Pour une transformation réversible, $P_e = P$.

Expression du travail

- Deux possibilités :

- Réacteur *isochore*: pas de variation de volume.

$$W_{[V]} = 0$$

- Réacteur *monotherme monobare*: la pression extérieure est constante.

$$W_{[P]} = -P_e \Delta V_I^F = -P_e (V_F - V_I)$$

Expression du travail

- Système *homogène* gazeux: l'E.I. et l'E.F. sont des états d'équilibre du système avec l'extérieur.

$$P_I = P_F = P_e \text{ (monobare)} \quad \text{et} \quad T_I = T_F = T_e \text{ (monotherme)}$$

$$W = - RT_e (n_F - n_I)$$

- Système *hétérogène*: variation de volume est essentiellement due aux espèces gazeuses.

$$W \approx - RT_e \Delta n_{\text{gaz}}$$



Pas de phase gazeuse, $\Delta V \approx 0 \rightarrow W \approx 0$.

Expression de l'énergie thermique

- **Energie thermique Q** : correspond à la **chaleur** qui est la forme d'énergie transférée au système par suite des interactions à l'échelle microscopique.
 - ✓ un échauffement ou refroidissement du système;
 - ✓ un changement d'état du système;
 - ✓ une réaction chimique dans le système.
- A partir du premier principe:

$$Q = \Delta U - W = \Delta U + \int_I^F P_e dV$$

Expression de l'énergie thermique

- Deux possibilités :

➤ Réacteur *isochore*: Energie interne ($W_{[V]} = 0$).

$$Q_V = \Delta U_I^F = U_F - U_I$$

 L'expression de Q_V ne dépend plus du chemin suivi.

➤ Réacteur *monobare*: Enthalpie ($W_{[P]} = -P_e \Delta V_I^F$).

$$\begin{aligned} Q_P &= \Delta U_I^F + P_e \Delta V_I^F = \Delta (U + P_e V)_I^F \\ &= \Delta (U + PV)_I^F = \Delta H_I^F = H_F - H_I \end{aligned}$$

 Q_P ne dépend plus du chemin suivi.

Grandeurs molaires: corps pur

- Pour un corps pur monophasé, Z est une grandeur extensive, son extensivité peut être traduit en variables de Gibbs (T, P, n):

$$Z_{(T,P,n)} = nZ_{m(T,P)}^*$$

- Z_m^* peut être calculée à partir de la fonction $Z_{(T,P,n)}$:

$$Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P}$$

Ex: - n mol de gaz parfait occupe $V = \frac{nRT}{P}$, à T ou P fixées.

- le volume molaire: $V_m^* = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{RT}{P}$.

Grandeurs molaires standard: corps pur

➤ $Z_{m(T)}^0$: Grandeurs molaires du constituant pur à l'état standard, sous P standard, elles ne dépendent que de T .

➤ Exemple: volume molaire standard

✓ Gaz parfait: $V_{m(T)}^0$ varie avec T .

$$V_{m(273K)}^0 = 22,7L \quad V_{m(298K)}^0 = 24,8L \quad V_0 = 22,4L$$

✓ Etat condensé: le volume est souvent constant, il varie très peu avec la pression.

$$V_{m(T,P)}^* \approx V_{m(T)}^0 = \frac{M}{\rho}$$

Grandeurs molaires partielles: mélange

- **Définition – Identité d'Euler :**

- Dans un système quelconque, chaque sous-système est constitué par un mélange $(A_1, \dots, A_i, \dots, A_N)$ en équilibre de T et de P .
- $Z(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots, n_N)$ est une grandeur extensive du sous-système, la grandeur molaire partielle relative au constituant A_i est:

$$Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$



$Z_{m,i}$ est le quotient de deux grandeurs **extensives**, donc une grandeur **intensive**.

Grandeurs molaires partielles: mélange

- **Définition – Identité d'Euler :**

➤ L'identité d'Euler traduit l'extensivité de grandeur Z :

$$Z_{(T,P,n_i)} = \sum_i n_i Z_{m,i}(T,P,x_i)$$

➤ Attention: il ne faut pas confondre les grandeurs molaires et les grandeurs molaires partielles.

✓ A_i seul: $Z_{m,i}^*$ (seules interactions $A_i - A_i$),

✓ A_i dans un mélange: $Z_{m,i}$ (interactions $A_i - A_i$ et $A_i - A_j$).

 $Z_{m,i}$ dépend de la **composition** du mélange, car un changement de composition peut conduire à une modification des interactions entre constituants.

Grandeurs de réaction

- **Description d'un système réactif :**

- Nous considérons un système monophasé de N constituants ($A_1, \dots, A_i, \dots, A_N$) qui évolue selon la réaction d'équation bilan:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

- ✓ $\nu_i > 0$ pour un produit,
- ✓ $\nu_i < 0$ pour un réactif.

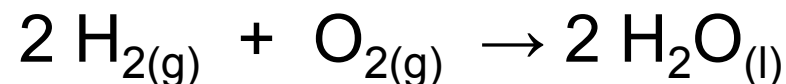
Enthalpie de réaction

- L'application de l'opérateur de Lewis à la fonction H du système:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

- $\Delta_r H$ est une grandeur intensive, en J/mol.

Ex: La synthèse de l'eau réalisée à 25 °C, sous P bar.



Quelles que soient les **quantités de matière** du système réel, l'enthalpie de réaction correspond à:

$$\Delta_r H = 2H_{m,\text{H}_2\text{O}_{(l)}} - 2H_{m,\text{H}_{2(g)}} - H_{m,\text{O}_{2(g)}}$$



$\Delta_r H$ doit s'accompagner de l'**écriture de l'équation**.


Enthalpie standard de réaction

- Pour un système standard ($A_1^0 \dots A_i^0 \dots A_N^0$), chaque constituant est pris pur, sous $P^0 = 1$ bar, dans l'état physique standard, et la réaction standard se produit dans les proportions stœchiométriques.

- Pour un mélange réel en réaction:

$$H = \sum_i n_i H_{m,i} = \sum_i (n_i(0) + \nu_i \xi) H_{m,i(T)}^0$$

- Pour un avancement $d\xi$: $dH = \sum_i \nu_i H_{m,i(T)}^0 d\xi$


$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r H_{(T)}^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i(T)}^0$$

Enthalpie standard de réaction

- Pour un réacteur **monotherme** et **monobare**:

$$P_I = P_F = P_e \text{ et } T_I = T_F = T_e.$$

$$Q_P = \Delta H = \int_I^F dH = \int_I^F \Delta_r H d\xi$$

- Avec une approximation:

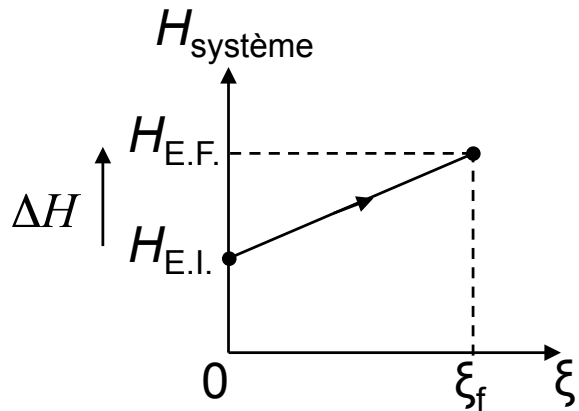
$$\Delta_r H \approx \Delta_r H_{(T)}^0$$

- A l'état initial, $\xi = 0$:

$$Q_P = \Delta H = \xi_f \Delta_r H_{(T)}^0$$

Enthalpie standard de réaction

- Trois possibilités :

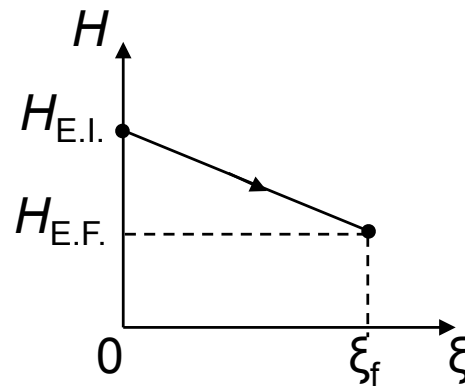


$$Q_p = \Delta H > 0$$

énergie reçue
pente constante

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} > 0$$

Réaction
endothermique

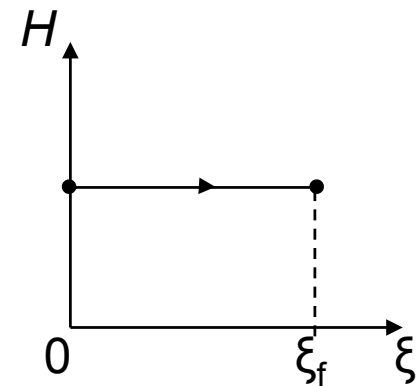


$$Q_p = \Delta H < 0$$

énergie cédée
pente constante

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T} < 0$$

Réaction
exothermique



$$Q_p = \Delta H = 0$$

pas de transfert
thermique
pente nulle

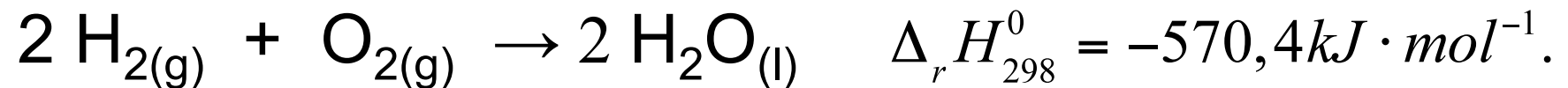
$$\Delta_r H^0 = 0$$

Réaction **athermique**

Exercice d'application

Synthèse de l'eau

Quelle est l'énergie thermique transférée lors de la formation d'un kg d'eau liquide à 25 °C, sous pression atmosphérique, selon la réaction:



Données: $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Chapitre 10

Thermodynamique chimique

Tabulation des grandeurs
de réactions standard

Objectif

- Etudier la méthode pour calculer l'**enthalpie standard** de tous les types de réactions, à partir de la tabulation d'un certain nombre de données.

Plan du chapitre

1. Conventions relatives aux enthalpies molaires standard de formation
2. Conventions relatives aux changements de phase
3. Calculs des enthalpies standard de réactions quelconques
4. Energies ou enthalpies de liaison
5. Cas d'une évolution adiabatique
6. Calorimétrie

Définition de $\Delta_f H^0_{(T)}$

- **Enthalpie molaire standard de formation :**

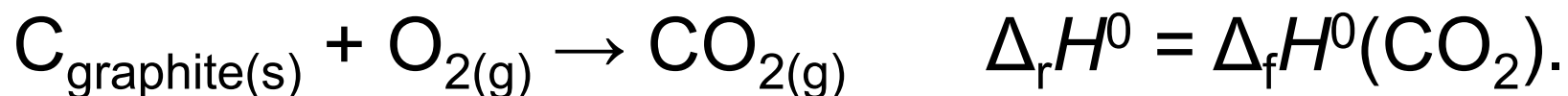
$\Delta_f H^0_{(T)}$ d'un composé à une température T correspond à l'**enthalpie standard de réaction** $\Delta_r H^0_{(T)}$, associée à la réaction pour former **une** mole de ce composé à partir des **éléments** constitutifs. Ces éléments sont pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

- L'état standard de référence d'un élément (ou un composé) est l'état le plus stable en quantité importante à la température considérée, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Définition de $\Delta_f H^0_{(T)}$

- Exemples :

$\Delta_f H^0$ de $\text{CO}_{2(g)}$ à 25 °C ?



$\Delta_f H^0$ de $\text{HBr}_{(g)}$ à 25 °C ?

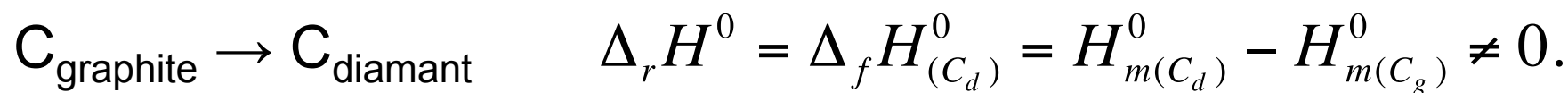


- Les éléments constitutifs sont choisis dans leur état standard de référence, et le coefficient stœchiométrique du composé formé est toujours égal à **1**.

Convention relative aux corps simples

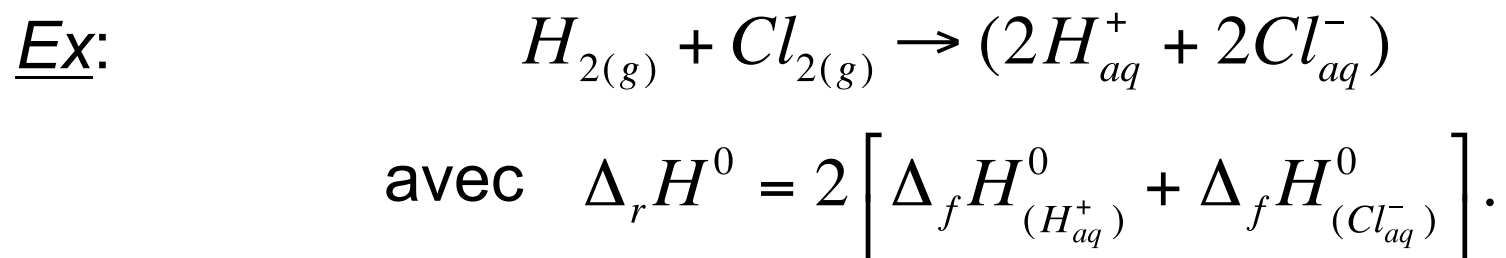
- Pour un corps simple dans son état standard de référence, à toute température: $\Delta_f H^0_{(T)} = 0$.
- Si le corps simple n'est pas dans son état standard de référence à T : $\Delta_f H^0_{(T)} \neq 0$.

Ex: $\Delta_f H^0$ de C diamant à 25 °C ?



Cas des ions en solution aqueuse

- **Enthalpie de formation d'ions** : On peut former des ions en solution aqueuse à partir des corps simples dans leur état standard de référence.

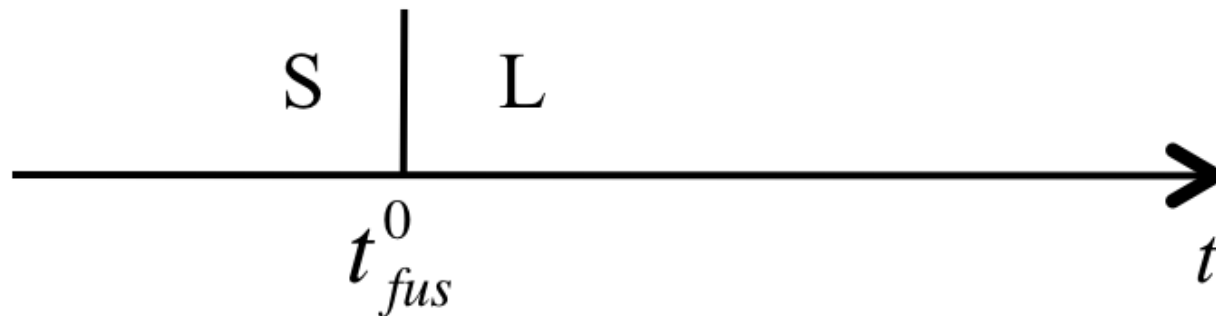


- Une solution est électriquement neutre, donc une réaction met toujours en jeu deux enthalpies de formation d'ions. On considère l'ion H_{aq}^+ comme l'**ion de référence**.


$$\Delta_f H_{(H_{aq}^+)}^0 = 0 \text{ à toute température.}$$

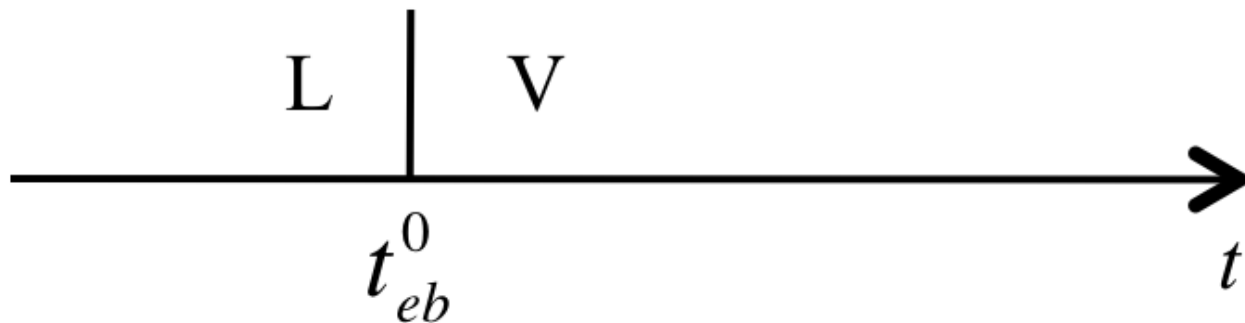
Changements d'état d'un corps pur

- **La fusion** : c'est la transformation physique qui fait passer le corps pur de l'état solide (S) à l'état liquide (L).
- Si $P = 1 \text{ atm}$, t est la température normale de fusion, notée t_{fus}^0 . Cette température de l'équilibre dépend seulement de la pression.



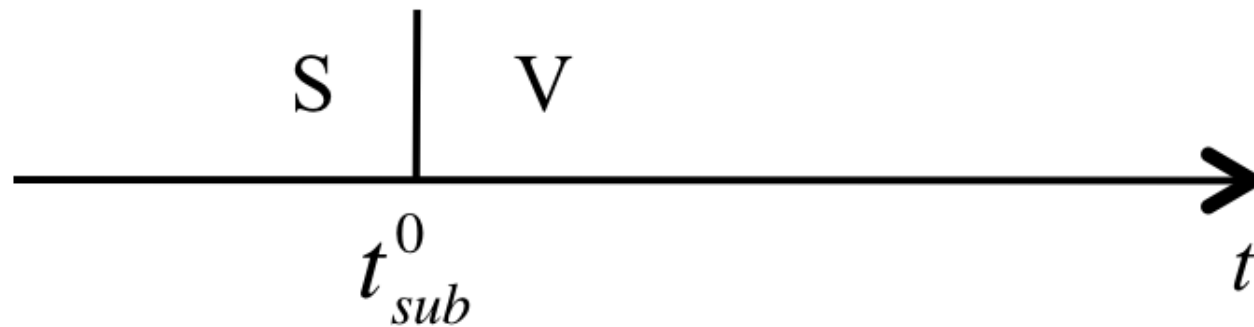
Changements d'état d'un corps pur

- **L'ébullition ou la vaporisation** : c'est la transformation physique qui fait passer le corps pur de l'état liquide (L) à l'état vapeur (V) .
 - Si $P = 1 \text{ atm}$, t est la température normale d'ébullition ou de vaporisation, notée t_{eb}^0 ou t_{vap}^0 .



Changements d'état d'un corps pur

- **La sublimation** : c'est la transformation physique qui fait passer le corps pur de l'état solide (S) à l'état vapeur (V).
- Si $P = 1 \text{ atm}$, t_{sub}^0 est la température normale de sublimation d'un corps pur.



Etude enthalpique

- Pour un corps pur, φ_1 et φ_2 sont les deux phases en équilibre à T et P données, la phase φ_2 est **plus désordonnée** que la phase φ_1 . Pour 1 mole de ce corps pur, la transformation fait passer de l'état 1 (phase φ_1) à l'état 2 (phase φ_2), le premier principe donne:

$$U_{m2} - U_{m1} = W + Q, \text{ avec } W = -\int_1^2 P dV = -P(V_{m2} - V_{m1}).$$

- Le changement d'état est une transformation **isobare**:

$$Q = Q_P = U_{m2} - U_{m1} - W = U_{m2} - U_{m1} + P(V_{m2} - V_{m1})$$

$$Q_P = (U_{m2} + PV_{m2}) - (U_{m1} + PV_{m1}) = H_{m2} - H_{m1}$$



Si les phases φ_1 et φ_2 sont dans leur état standard, l'enthalpie standard de changement d'état = $H_{m2}^0 - H_{m1}^0$.

Différentes enthalpies standard

- **Enthalpie standard de fusion :**

➤ Pour le changement d'état $S \rightarrow L$:

$$\Delta_{fus} H^0 = H_{mL}^0 - H_{mS}^0$$

- **Enthalpie standard de vaporisation :**

➤ Pour le changement d'état $L \rightarrow V$:

$$\Delta_{vap} H^0 = H_{mV}^0 - H_{mL}^0$$

- **Enthalpie standard de sublimation :**


➤ Pour le changement d'état $S \rightarrow V$:

$$\Delta_{sub} H^0 = H_{mV}^0 - H_{mS}^0$$

Calcul de $\Delta_r H^0_{(T)}$

- 1^{er} loi de Hess: pour calculer $\Delta_r H^0$ à T , on peut **dissocier** les réactifs en leurs corps simples dans leur état standard de référence à T , ensuite les **réassocier** sous forme de produits.

$$\Delta_r H^0_{(T)} = - \underbrace{\sum_j \alpha_j \Delta_f H^0_{j(T)}}_{\text{réactifs dissociés}} + \underbrace{\sum_k \alpha_k \Delta_f H^0_{k(T)}}_{\text{produits formés}}$$

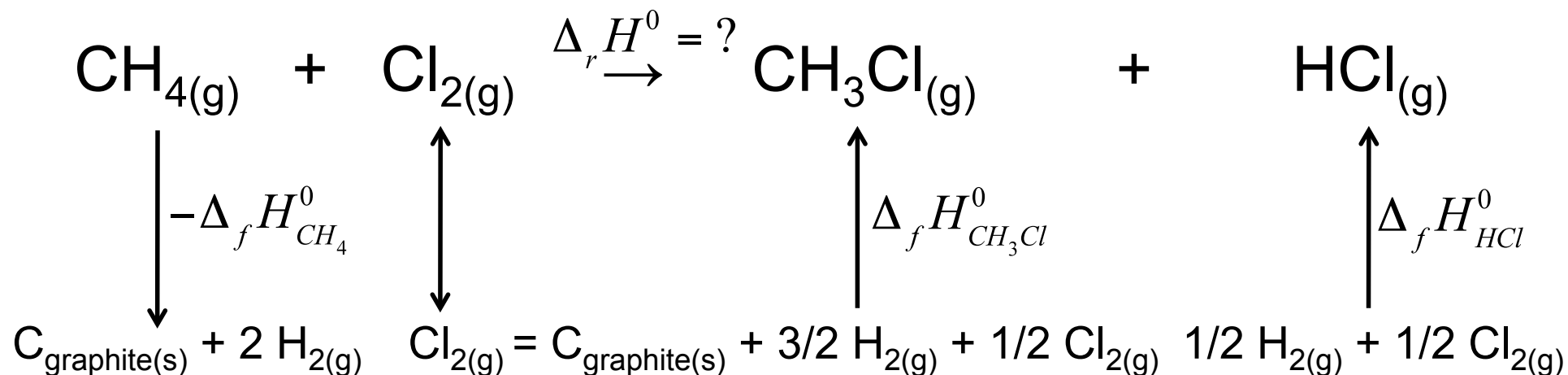

$$\Delta_r H^0_{(T)} = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0_{i(T)}$$

- Le calcul de $\Delta_r H^0_{(T)}$ ne dépend pas du chemin suivi.

Calcul de $\Delta_r H^0_{(T)}$

• Exemple :

La réaction réalisée à 25 °C, sous 1 bar.



$$\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0_{\text{CH}_4} + \Delta_f H^0_{\text{CH}_3\text{Cl}} + \Delta_f H^0_{\text{HCl}}$$

Variation de $\Delta_r H^0_{(T)}$ avec T

- **Loi de Kirchhoff :**

- L'enthalpie molaire standard H_m^0 dépend seulement de T :

$$dH_m^0 = C_{Pm}^0 dT$$

- Pour une réaction quelconque, **pas de changement d'état physique** entre T_1 et T_2 :

$$\frac{d\Delta_r H^0_{(T)}}{dT} = \frac{d(\sum_i \nu_i H_{m_i(T)}^0)}{dT} = (\sum_i \nu_i C_{Pm_i}^0).$$

- On pose: $\Delta_r C_P^0 = \sum_i \nu_i C_{Pm_i}^0$



Loi de Kirchhoff: $\frac{d\Delta_r H^0_{(T)}}{dT} = \Delta_r C_P^0.$

Variation de $\Delta_r H^0_{(T)}$ avec T

- **Applications :**

- Dans les tables, on connaît l'enthalpie de réaction à $T_1 = 298 \text{ K}$, on peut la calculer à T_2 quelconque :

$$\Delta_r H^0_{(T_2)} - \Delta_r H^0_{(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0 dT.$$

- ✓ Modèle dit d'Ellingham: $\Delta_r C_P^0 \approx 0$, $\Delta_r H^0$ est indépendante de T .
- ✓ Modèle affine: $\Delta_r C_P^0 \approx cte$, $\Delta_r H^0_{(T)} = A + BT$

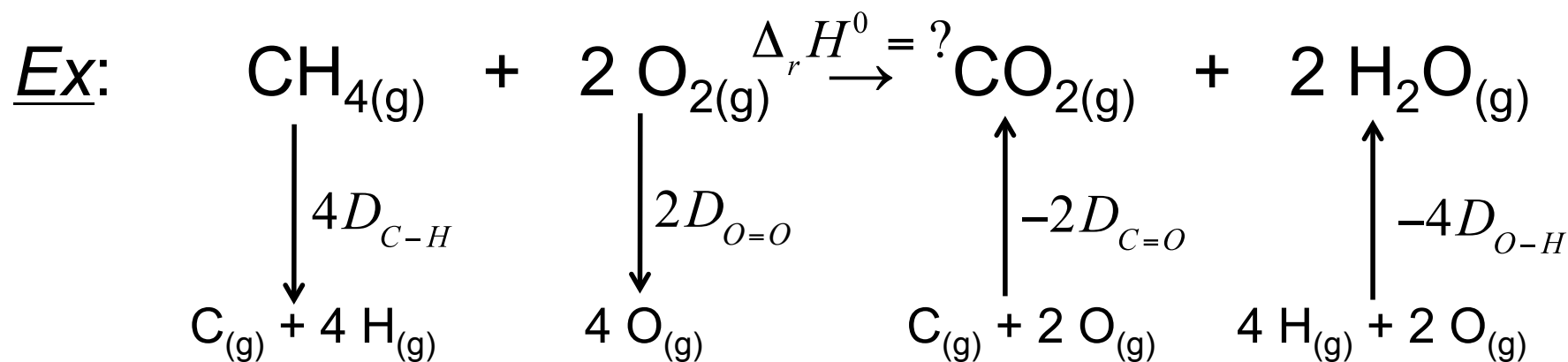


Approximation d'Ellingham: dans un petit intervalle de température, on néglige la variation de $\Delta_r H^0_{(T)}$.

2^e loi de Hess

- **Calcul d'une enthalpie standard de réaction:**

➤ 2^e loi de Hess: pour calculer $\Delta_r H^0$, on peut **dissocier** les réactifs en leurs **atomes gazeux**, ensuite **reconstituer** les produits.



$$\rightarrow \Delta_r H^0 = 4D_{C-H} + 2D_{O=O} - 2D_{C=O} - 4D_{O-H}$$

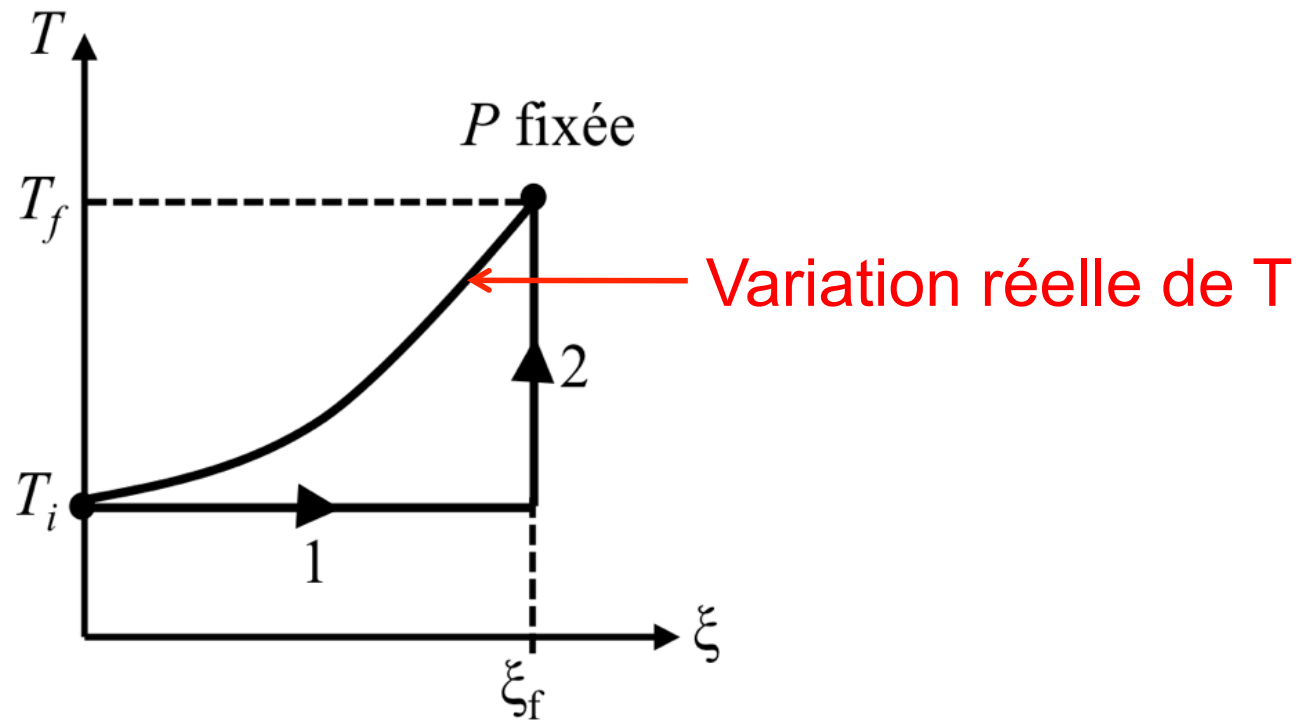
$$\hookrightarrow \Delta_r H^0 = - \sum_i k_i D_i$$

Evolution adiabatique

- Transformation **adiabatique**: la rapidité de la réaction empêche les transferts de chaleur vers le milieu extérieur, c'est le système qui absorbe cette chaleur, donc la température du système varie.
Ex: inflammation et explosion.
- La température maximale atteinte est dite température de réaction adiabatique.
- Le système peut évoluer de deux façons:
 - ✓ Réacteur **isochore** (bombe calorimétrique 炸弹量热计):
 $Q_V = \Delta U_{\text{syst}} = 0 \rightarrow$ température d'explosion
 - ✓ Réacteur **isobare** (réacteur ouvert à P_{atm}):
 $Q_P = \Delta H_{\text{syst}} = 0 \rightarrow$ température flamme adiabatique

Réacteur monobare

- Température de flamme :



- ✓ 1: réaction chimique **isotherme** à $T_i \rightarrow$ produit final;
- ✓ 2: **échauffement** de tous les constituants (réactifs en excès, produits et composés inertes) du système de T_i à T_f , sous P fixée.

Réacteur monobare

- Température de flamme :

➤ Inflammation: la réaction est **isobare**.

$$Q_P = \Delta H_{\text{sys}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

réaction à T_i

$$\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^0_{(T_i)}$$

échauffement

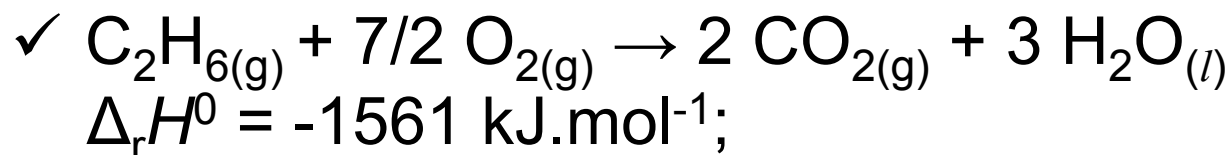
$$\Delta H_2 = nC_{Pm} \Delta T$$

→ ΔT → T_f

Exercice d'application

Calcul d'une énergie de liaison C-C

Calculer l'énergie de la liaison C-C d'après les données à 298 K:



✓ Enthalpie de formation standard:

$$\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285 \text{ kJ.mol}^{-1};$$



✓ Energie de liaison: $D_{\text{H-H}} = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $D_{\text{C-H}} = 411 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le second principe

- **Second principe de la thermodynamique :**
Toute transformation d'un système isolé s'effectue avec **augmentation de l'entropie globale** incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a **création d'entropie S**.
- **Fonctions d'état S et G :**
 - **Entropie S** peut être interprétée comme la mesure du **degré de désordre** d'un système au niveau microscopique. Dans le cas d'une transformation réversible, l'entropie reste constante.
 - **Enthalpie libre G** se comporte comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur. Elle est une fonction appropriée pour étudier les réactions chimiques réalisées à la température T et à pression constante P .

$$G = H - TS$$