

# CHAPITRE III

## DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE NOTION DE L'ENTROPIE ET DE L'ENTHALPIE LIBRE

# *INTRODUCTION*

Dans la nature  
certains processus

Naturels  
**spontanés**  
(irreversibles)



L'intervention

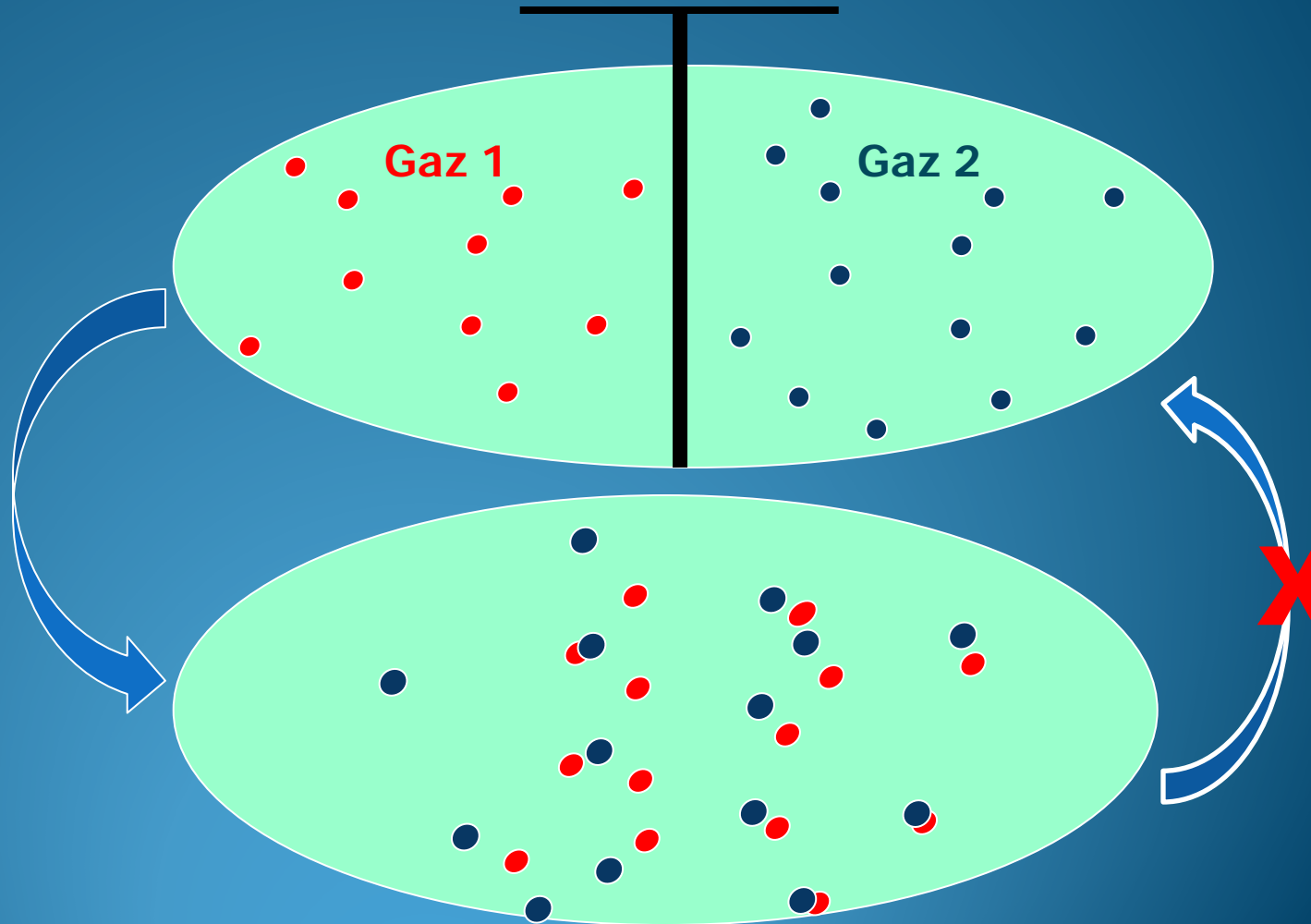
du milieu extérieur



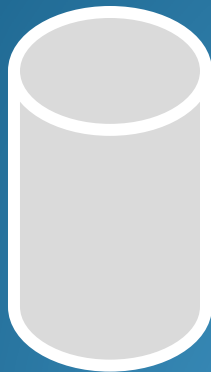
**non spontanés**

# Exemple 1 (gaz)

Les gaz 1 et 2 se  
dilatent  
spontanément  
pour se mélanger

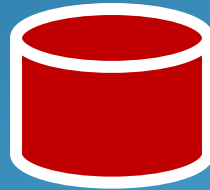


## *Exemple 2 (liquide)*



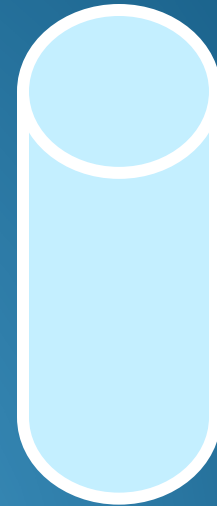
Eau  
froide

+



Eau  
chaude

spontané



Mélange eau  
chaude + froide

## *Exemple 3 (solide)*

La dissolution du sel NaCl :



En chimie, il est intéressant de connaître :

Si une réaction chimique est thermodynamiquement possible dans un sens donné ou non.

Mais le 1<sup>er</sup> principe ne permet pas d'indiquer le sens d'évolution d'une transformation .

Pour connaître l'évolution éventuelle  
d'une transformation



Second principe de  
la thermodynamique



Principe d'évolution



D'où l' introduction d'une nouvelle fonction d'état

## L' entropie $S$

une mesure du désordre moléculaire au cours d'une transformation.

- La variation du désordre est mesuré donc par la variation d'entropie  $\Delta S = S_f - S_i$  entre les états initial et final (fonction d'état).
- $\Delta S = \int_i^f dS$  avec  $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$  et  $dS > \delta Q_{\text{irrév}}/T$



# Enoncé du 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de son entropie globale  $\Delta S_{\text{global}}$  ( $\Delta S_{\text{global}} > 0$ ).

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{global}} &= \Delta S(\text{système isolé}) \\ &= \Delta S(\text{syst. étudié} + \text{milieu ext}) \\ &= \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}\end{aligned}$$

Systeme (isolé)  $\Rightarrow Q = 0$

✓ Si la transformation est réversible

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

✓ Si la transformation est irréversible

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T} = 0$$

# ***Conclusion***

2<sup>ème</sup> Principe de la thermodynamique



$$dS \text{ (Système isolé)} \geq 0$$

*Pour une transformation réversible  $\Delta S = 0$*

*Pour une transformation irréversible  $\Delta S > 0$*

# Systeme non isolé ( $Q \neq 0$ )

## Transformation réversible

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Si  $T = \text{cte}$



$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

**Remarque** : Pour une réaction à  
 $T = \text{cte}$  et  $P = \text{cte}$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{n\Delta H_r}{T}$$

**Exemple** : Pour une réaction de changement d'état

$$\Delta S = \frac{n\Delta H^\circ_L}{T_L}$$

ou

$$\Delta S = \frac{m\Delta H^\circ_L}{T_L}$$

# Systeme non isolé ( $Q \neq 0$ )

## Transformation irréversible

$$dS \gg \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$



$$\Delta S \gg \int \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

Si  $T = \text{cte}$



$$\Delta S \gg \frac{Q_{irr}}{T}$$



# Calcul de variation d'entropie

## 1-Sans changement d'état

S fonction d'état



$$\Delta S_i^f (rév) = \Delta S_i^f (irr) = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Unité : J/K ou Cal/K



## i-Cas d'échauffement d'un corps

➤ Si **P=cte** et **C<sub>p</sub>** indépendant de T

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

➤ Si **V=cte** et **C<sub>v</sub>** indépendant de T

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_v .dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## ii- Cas de compression ou détente réversible isotherme d'un G.P

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$T = \text{cte} \Rightarrow dU = \delta W + \delta Q = 0$$

$$\delta Q = -\delta W \Rightarrow \delta Q = P_{\text{ext}} dV = P_{\text{int}} dV = nRT dV/V$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

# Calcul de variation d'entropie

## 2-Avec changement d'état

Dans ce cas  $\Delta S$  s'exprime en fonction des :

- ✓  $C_p$  et  $C_v$  des différents états physiques
- ✓  $T_L$  des différents changements d'états
- ✓ Chaleurs latentes  $L$

# Exemple

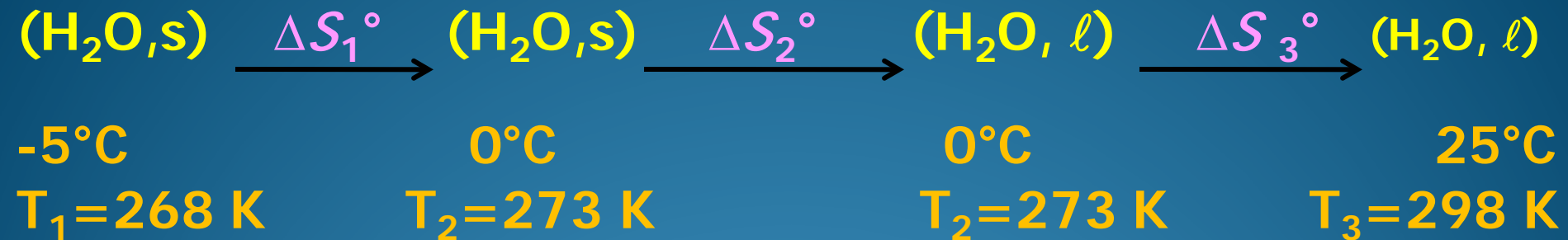
1 Kg de glace sorti du réfrigérateur à  $-5^{\circ}\text{C}$ , est transporté dans une salle à  $25^{\circ}\text{C}$  et 1 atm.

Calculer la variation d'entropie du système.

On donne :  $\Delta H^{\circ}_{\text{fusion}, 273\text{K}}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 334 \text{ J.g}^{-1}$

Les chaleurs spécifiques massiques sont :

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \ell) = 18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}, C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 9 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



$$\Delta S^\circ \text{ système} = \Delta S^\circ_1 + \Delta S^\circ_2 + \Delta S^\circ_3$$

$$\Delta S^\circ_1 = m C_{pH(s)} \ln(T_2/T_1) = 10^3 \cdot 9 \cdot \ln(273/268) = 166,36 \text{ J/K}$$

$$m = 1 \text{ Kg} = 10^3 \text{ g}$$

$$\Delta S^\circ_2 = m \Delta H^\circ_{\text{fusion}(\text{H}_2\text{O}, s)} / T_{\text{fusion}} = 10^3 (334/273) = 1223,4 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_3 = m C_{p(\ell)} \ln(T_3/T_2) = 10^3 \cdot 18 \cdot \ln(298/273) = 1577,2 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ \text{ système} = 2967 \text{ J/K}$$

# ***Théorème de Nernst (ou 3<sup>ème</sup> principe)***

*L'entropie des corps purs, parfaitement cristallisés,*  
*est **nulle** au zéro absolu :  $S = 0$  à zéro Kelvin (0 K)*

⇒ Existence d'un **ordre parfait** à cette température.

$S^\circ$  : **l'entropie standard absolue** des corps purs à

$T = 298 \text{ K}$  exprimée en  **$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$**

$\Delta S^\circ_{\text{f},298}$  = **variation d'entropie standard de formation**

$\Delta S^\circ_{\text{f}}$  (des éléments simples) = 0



## Variation de l'entropie au cours d'une réaction chimique

on applique *la loi de Hess* :

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_i S_{produits}^0 - \sum \nu_j S_{réactifs}^0$$

$$\Delta S_r^0 = \sum \nu_i \Delta S_{f, produits}^0 - \sum \nu_j \Delta S_{f, réactifs}^0$$

Le système évolue vers le désordre si  $\Delta S_r > 0$

Le système évolue vers l'ordre si  $\Delta S_r < 0$



## EXAMPLE



$$\Delta S_r^0 = 2S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2S_f^\circ(\text{H}_2) - S_f^\circ(\text{O}_2)$$

OU

$$\Delta S_r^0 = 2\Delta S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta S_f^\circ(\text{H}_2) - \Delta S_f^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta S_f^\circ(\text{H}_2) = \Delta S_f^\circ(\text{O}_2) = 0$$

## □ Sans changement d'état :

On applique la loi de Kirchhoff :

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

## □ Avec changement d'état

On établit un cycle thermodynamique :

$$\Delta S_{T_2} = \int_{T_1}^{T_L} \frac{nCp_1}{T} dT + \frac{\Delta H_L}{T_L} + \int_{T_L}^{T_2} \frac{nCp_2}{T} dT$$

# Critères d'évolution d'une réaction chimique

2<sup>ème</sup> Principe  $\longrightarrow$  Un système évolue si  $dS \geq \delta Q/T$

Si  $P = \text{cte}$  alors  $dS \geq dH/T$  et  $TdS \geq dH$

Donc  $dH - TdS \leq 0$

Une nouvelle  
fonction d'état

Le système évolue si  $dG < 0$   $\longleftarrow$   $dH - TdS = dG$

# Enthalpie libre G

D'après GIBBS :  $H = G + TS$

→  $G = H - TS$



*Enthalpie libre*  
Energie  
susceptible de  
fournir du travail.



**Enthalpie**  
Energie totale  
d'une  
réaction  
chimique.



**Entropie**  
Energie du  
désordre  
moléculaire  
du système.

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{Si } T = \text{cte} \Rightarrow dG = dH - TdS$$


$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

Pour  
Une réaction  
chimique

**Unité :** KJ/mol ou Kcal/mol

Soit une réaction chimique :

Réactifs  $\longrightarrow$  Produits

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

Cette réaction est :

- Possible thermodynamiquement si :  $\Delta G_r < 0$
- Impossible si  $\Delta G_r > 0$   
mais la réaction inverse est possible :  $\Delta G_{r_{inv}} < 0$
- En équilibre si  $\Delta G_r = 0$   
(réaction possible dans le sens direct et inverse)



**$\Delta G^\circ_{r,T}$**  peut être calculée en appliquant **la loi de HESS**

$$\Delta G^\circ_{r,T} = \sum \nu_i \Delta G^\circ_{f,T, \text{produits}} - \sum \nu_j \Delta G^\circ_{f,T, \text{réactifs}}$$

**$\Delta G^\circ_{f,T}$**  = l'enthalpie libre standard de formation

Par convention :

**$\Delta G^\circ_{f,T}$**  (éléments simples à leur état naturel le plus stable) est nulle.

Exemples :  $\Delta G^\circ_f \text{C(s)} = \Delta G^\circ_f \text{S(s)} = 0$   
 $\Delta G^\circ_f(\text{O}_2) = \Delta G^\circ_f(\text{Cl}_2) = \Delta G^\circ_f(\text{N}_2) = \Delta G^\circ_f(\text{H}_2) = 0$



# Variation de l'énergie libre molaire d'un corps pur avec la température et la pression

$$G = H - TS \quad \longrightarrow \quad dG = dH - TdS - SdT$$

$$= dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= \delta Q + \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

$$\longrightarrow \quad dG = -SdT + VdP$$



$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$dG = -S dT + V dP$$



$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

**Remarque :** Pour un G.P à  $T = \text{cte}$

$$dG = V dP = nRT dP / P$$



$$\Delta G = nRT \ln(P_f / P_i)$$

# Variation de $\Delta G^\circ_T$ en fonction de la température



$$\Delta G^\circ_{T2} = \Delta H^\circ_{T2} - T_2 \Delta S^\circ_{T2}$$

$$= \Delta H^\circ_{T1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p . dT - T_2 \left[ \Delta S^\circ_{T1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p . dT) \frac{1}{T} \right]$$

# Objectifs à atteindre

- Signification physique **d'entropie**  $\Delta S$  d'un système
- Calculer  $\Delta S_r^\circ$  de réaction
- Relation entre  $\Delta G_{r,T}$  ;  $\Delta H_{r,T}$  et  $\Delta S_{r,T}$

# Objectifs à atteindre

- Calculer  $\Delta H^\circ_{r,T}$ ,  $\Delta S^\circ_{r,T}$  et  $\Delta G^\circ_{r,T}$  de réaction à une température autre que 298 K en utilisant :
  - La loi de kirchoff
  - Un cycle thermodynamique  
(dans le cas d'un changement de phase)
- Définir les critères d'évolution d'une réaction :  $dS \geq \delta Q/T$
- $dG < 0$  ;  $dG > 0$  ;  $dG = 0$