

Cours Thermodynamique Chimique

Pr. D. E. Hadj Boussaad - Univ. Blida

Chapitre III. Deuxième principe de la thermodynamique

* Deuxième principe de la thermodynamique :

• Introduction :

Les transformations physiques et chimiques se font selon un sens bien déterminé.

- Exemples :

- Un gaz qui occupe un récipient vide $\Rightarrow P \downarrow$
- 2 corps mis en contact dont les T sont différents \Rightarrow l'énergie calorifique est transférée du corps le + chaud au corps le + froid jusqu'à ce que les 2 T s'égalisent
- Lorsque une lame de Zn est plongée dans $HCl \Rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$

Transformation spontanées \Rightarrow naturelles

- Les transformations inversées ne sont pas spontanées.

Or, il est important de connaître les critères qui permettent de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément et si oui, de pouvoir déterminer les proportions des produits formés.

\Rightarrow c'est ce qui conduit à la nécessité d'introduire une nouvelle fonction l'entropie.

Car, en effet, la variation d'énergie interne ΔU ou d'ent ΔH qui accompagne une réaction chimique n'est pas un critère qui permet de prévoir le

sens d'une réaction.

Fonction entropie énoncé du 2^{ème} principe :

- Il existe une fonction d'état appelée entropie notée S et dS une différentielle totale exacte.
- Supposons une transformation réversible infinitésimale
⇒ échange d'énergie calorifique δQ_{rev} entre un système et le milieu extérieur.

La variation d'entropie au cours de cette transformation est défini par :

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

Si une transformation réversible fait passer un système d'un état 1 à un état 2, la variation d'entropie correspondante sera alors :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (1)$$

Si une transformation réversible a lieu à $T = cte$

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

Q_{rev} : étant la quantité totale d'énergie calorifique échangée.

Dans le cas d'une transformation irréversible (processus spontané) à $T = cte$ on a :

$$dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S > \frac{Q_{irrév}}{T} \quad (2)$$

L'entropie S étant une fonction d'état $\Rightarrow \Delta S$ qui accompagne la transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

- Elle est indépendante du processus impliqué $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{réversible.} \\ \text{ou} \\ \rightarrow \text{irréversible.} \end{array} \right.$

- À $T = \text{cte}$, la variation d'entropie ΔS est donc :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \text{ quelque soit le processus.}$$

On a donc pour toute transformation qui fait passer un système du \hat{m} état initial 1 au \hat{m} état final 2

$$(S_2 - S_1)_{\text{rév}} = (S_2 - S_1)_{\text{irrév}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

et

$$(S_2 - S_1)_{\text{rév}} = (S_2 - S_1)_{\text{irrév}} > \frac{Q_{\text{irrév}}}{T}$$

Le 2^{ème} principe implique donc que :

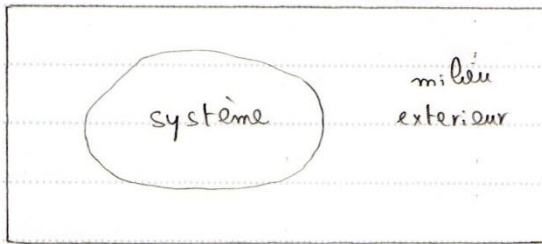
$$\frac{Q_{\text{rév}}}{T} > \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} \Rightarrow Q_{\text{irrév}} < Q_{\text{rév}}$$

Les processus dont $\Delta S < \frac{Q_{\text{irrév}}}{T}$ à $T = \text{cte}$ ne se réalisent jamais spontanément.

Ainsi, lorsqu'on veut déterminer la variation d'entropie ΔS qui accompagne un processus spontané (irréversible).

on se base sur le fait que l'entropie est une fonction d'état et on doit, alors, imaginer un processus réversible dont les états initial et final soient les \hat{m} que ceux du processus irréversible et ensuite calculer ΔS d'après l'expression : $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\text{état final}}^{\text{état initial}} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

- Application du 2^{ème} principe aux systèmes isolés :



- si le système est le siège d'une transformation réversible $\Delta S = 0$

En effet, car on a $Q_{\text{rév}} = 0$
d'où $\Delta S = 0$

Pas d'échange d'énergie
qualitatif

- si la transformation est spontanée (irréversible) : $\Delta S > 0$
en effet $Q_{\text{irrev}} = 0$ et $\Delta S > 0$

Pour les systèmes isolés (échange de matière et d'énergie impossible), les processus interdits sont ceux pour lesquels la variation d'entropie est négative.

Conclusion :

Énoncé du 2^{ème} principe :

On prend l'univers comme exemple du système isolé :

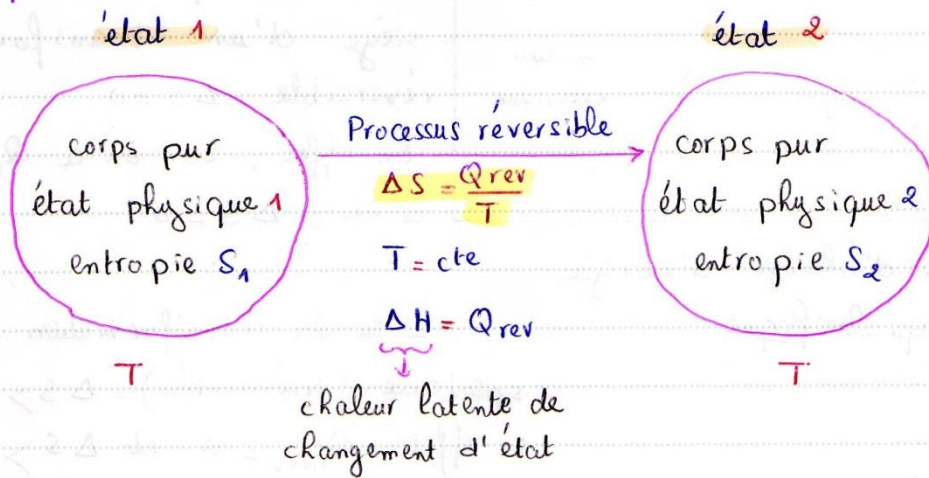
- Il existe une fonction S , appelée entropie, qui est une fonction d'état telle que : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$

- Dans un processus réversible, l'entropie de l'univers reste constante.

- Dans un processus irréversible, l'entropie de l'univers croît.

- L'entropie de l'univers ne peut jamais décroître.

* Variation d'entropie lors du changement d'état d'un corps pur :



$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \text{s'écrit alors} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

* Variation d'entropie d'un corps pur avec T :

On veut calculer, ici, la variation d'entropie ΔS lorsque la température varie mais sans changement d'état et avec une pression $P = cte$.

Pour déterminer ΔS on suppose la transformation réversible, Dans ce cas on écrit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Or d'après le 1^{er} principe, l'énergie calorifique δQ échangée avec le milieu extérieur d'une mole d'un corps pur est $\delta Q = dH = c_p dT$ lors d'une variation de T mais P cte

Si la transformation est réversible, on a donc :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} c_p \frac{dT}{T} = c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ à } P = \text{cte}$$

* Troisième Principe de la thermodynamique :

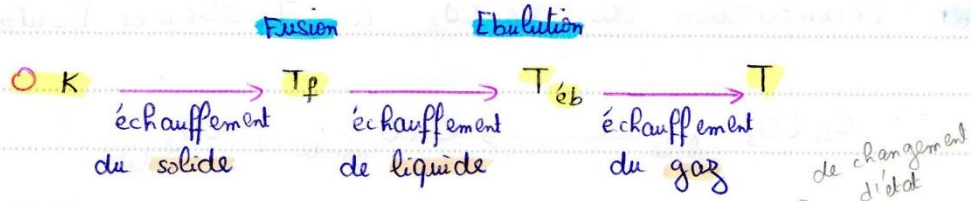
• Énoncé :

L'entropie des corps purs, sous forme de cristaux, est nulle à la température du zéro absolu (0 K).

⇒ Au zéro absolu, existe un ordre parfait.

• Entropies absolues :

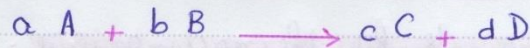
Le 3^{ème} principe ⇒ permet d'attribuer une entropie absolue à tous les corps purs, considérés à n'importe quelle température



$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{0 \text{ K}}^{T_f} \frac{c_{p \text{ solide}}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{\text{éb}}} \frac{c_{p \text{ liquide}}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{\text{éb}}}{T_{\text{éb}}} + \int_{T_{\text{éb}}}^T \frac{c_{p \text{ gaz}}}{T} \cdot dT$$

* Chaleur de la variation d'entropie lors d'une réaction chimique :

Soit :



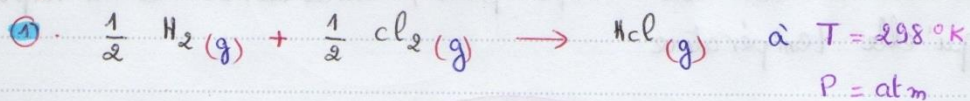
$$\Delta S_T = c S_T(C) + d S_T(D) - a S_T(A) - b S_T(B)$$

$$= \sum S_T(\text{produits}) - \sum S_T(\text{réactifs})$$

Dans les conditions standard à $298,0^\circ\text{K}$:

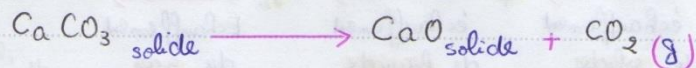
$$\Delta S_{298}^\circ = \sum S_{298}^\circ(\text{produits}) - \sum S_{298}^\circ(\text{réactifs})$$

Exemples :



$$\begin{aligned} \Delta S_{f, 298\text{K}}^\circ(\text{HCl}) &= S_{298\text{K}}^\circ(\text{HCl}) - \frac{1}{2} S_{298\text{K}}^\circ(\text{Cl}_2) - \frac{1}{2} S_{298\text{K}}^\circ(\text{H}_2) \\ &= 44,6 - 26,6 - 15,6 \\ &= 2,4 \text{ u.e. (unité d'entropie)} \end{aligned}$$

② Décomposition de CaCO_3 à $T = 298\text{K}$ et $P = \text{atm}$



$$\begin{aligned} \Delta S_{298\text{K}}^\circ &= S_{298\text{K}}^\circ(\text{CaO}) + S_{298\text{K}}^\circ(\text{CO}_2) - S_{298\text{K}}^\circ(\text{CaCO}_3) \\ &= 9,5 + 51,1 - 22,2 \\ &= 38,4 \text{ u.e.} \end{aligned}$$

ΔS° est > 0 et grande car, on passe du solide à solide + gaz : L'état final est moins ordonné que l'état initial.

• Enthalpie libre G :

On a vu :

$\Delta S > 0 \Rightarrow$ processus spontané } pour les systèmes
 $\Delta S = 0 \Rightarrow$ " réversible } isolés

- qui font intervenir les systèmes étudiés et leur environnement.

- L'introduction de critères uniquement liés aux systèmes étudiés est souhaitable.

- D'où deux autres fonctions thermodynamiques (nouvelles) qui permettent d'atteindre ce but.

Il s'agit de : • d'enthalpie libre F.

• " " G.

→ L'enthalpie libre G ou fonction de Gibbs définie par :

fonction d'état

$$G = H - TS = \underbrace{(U + PV)}_H - TS$$

se souvenir de : $Q_p = Q_v + \Delta n RT$
 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

on écrit :

$$dG = dH - Tds - SdT = (dU + PdV + VdP) - Tds - SdT$$

$$dQ = dH = \sum \frac{\delta Q}{dU} + VdP$$