

Chapitre IV : Deuxième principe de la thermodynamique

IV.1. Introduction

Le premier principe qui affirme l'équivalence entre les différentes formes d'énergie, ne peut pas nous renseigner sur les sens d'une évolution donnée.

L'expérience montre que lorsqu'on met en contact un corps chaud A à la température T_A avec un corps froid B à la température T_B ; tout de suite le corps A se refroidit tandis que le corps B se réchauffe et cela se poursuit jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température (équilibre thermique).



La transformation inverse ci-dessous, n'est pas interdite par le premier principe ; d'où le besoin de disposer d'un deuxième principe qui pourra nous renseigner sur le sens des évolutions des systèmes.



IV. 2. Nécessité d'un deuxième principe

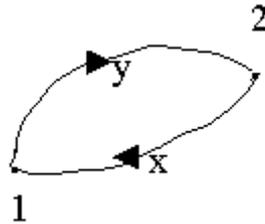
Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles. Il faut donc introduire un second principe dit aussi *principe d'évolution* déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite **entropie (S)**.

Physiquement, l'entropie est une grandeur abstraite qui mesure le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique et décrit son comportement par sa maximalisation.

- L'entropie S d'un système croit si le système tend vers son équilibre d'où : $\Delta S > 0$.
- L'entropie est maximum si le système atteint un état d'équilibre.

IV. 3. Notion d'entropie

Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles allant de 1 à 2 (transformation y) et de 2 à 1 (transformation x).



Faisons un bilan énergétique sur le cycle :

$$\begin{aligned}\sum \frac{\delta Q}{T} &= \int_1^2 \frac{\delta Q(1)}{T} + \int_1^2 \frac{\delta Q(2)}{T} \\ &\Rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q(1)}{T} - \int_1^2 \frac{\delta Q(2)}{T} = 0 \\ &\Rightarrow \int_1^2 \frac{\delta Q(1)}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q(2)}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}\end{aligned}$$

On déduit que l'intégrale $\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ pour une transformation réversible :

- Ne dépend que de l'état initial (1) et l'état final (2).
- Ne dépend pas du chemin suivi.
- $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ est alors une fonction d'état appelée entropie (S).

Donc, si on pose que : $\frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS$

Alors la variation d'entropie est:

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

IV. 4. Calcul de la variation d'entropie

On peut calculer l'entropie d'un système thermodynamique selon le type et la nature de la transformation qu'il subisse.

IV. 4. 1. Transformation réversible isotherme

$$\text{La variation d'entropie : } \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$T : \text{ constante } \Rightarrow dT = 0 \text{ alors } \Delta U = 0 \quad \Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q_{rev} = -W$$

$$W = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 nRT dV/V = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Donc : } Q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{on aura alors:}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

IV. 4. 2. Transformation réversible isobare

$$P = \text{ constante, } \delta Q_{rev} = \delta Q_p = nC_p dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{nC_p dT}{T}$$

Si $C_p = \text{Cte}$, on aura :

$$\Delta S = nC_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

IV. 4. 3. Transformation réversible isochore

$$\text{à } V = \text{cste, } \delta Q_{rev} = \delta Q_v = nC_v dT$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_v}{T} = \int_1^2 \frac{nC_v dT}{T}$$

Si $C_p = \text{Cte}$, on aura :

$$\Delta S = nC_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

IV. 4. 4. Transformation réversible adiabatique

$$\delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad \Delta S = 0$$

IV. 4. 5. Au cours d'un changement d'état

La quantité de chaleur qui accompagne un changement d'état physique de matière est la chaleur latente : $Q_{rev} = L$

$$\text{Donc : } \Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

ΔH : Chaleur latente de vaporisation, fusion ou sublimation.

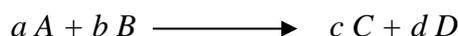
T : Température du changement d'état physique de la matière.

IV. 5. La variation d'entropie lors d'une réaction chimique

La fonction d'entropie permet de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique. Elle peut être positive ou nulle.

Dans le cas des réactions chimiques, l'entropie peut être positive si la réaction est spontanée et nulle si elle réversible (équilibrée).

Soit la réaction chimique suivante :



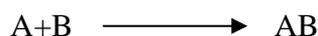
L'entropie étant une fonction d'état, la variation d'entropie est égale à la différence entre l'entropie absolue des produits et celle des réactifs dans les conditions de température T et de pression P de la réaction.

La relation suivante donne la variation d'entropie d'une réaction chimique, dans les conditions standards (P = 1 atm et T = 298K), mise en jeu.

$$\Delta_{\text{R}} S^{\circ}_{298} = \sum \Delta_{\text{R}} S^{\circ}_{298} (\text{Produits}) - \sum \Delta_{\text{R}} S^{\circ}_{298} (\text{réactifs})$$

Remarque :

Comme S°_{298} des éléments et corps simples ne sont pas nulles, la variation d'entropie accompagnant la réaction de formation d'un composé à partir de ses éléments (ou corps simples) est égale à la différence entre l'entropie absolue du composé formé et la somme des entropies absolues des éléments (ou corps simples).



$$\Delta_{\text{f}} S^{\circ}_{(\text{AB})} = S^{\circ}_{\text{AB}} - S^{\circ}_{\text{A}} - S^{\circ}_{\text{B}}$$

Exemple 1. Soit la réaction : $\frac{1}{2} \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{HCl}_{(g)}$ (P = 1 atm, T = 298K)

Données: $S^\circ_{(\text{HCl})} = 44.6 \text{ cal/mol.K}$; $S^\circ_{(\text{Cl}_2)} = 53.3 \text{ cal/mol.K}$; $S^\circ_{(\text{H}_2)} = 31.21 \text{ cal/mol.K}$

Calcul de $\Delta_f S^\circ_{(\text{HCl})}$:

$$\Delta_f S^\circ_{(\text{HCl})} = S^\circ_{(\text{HCl})} - \frac{1}{2} S^\circ_{(\text{Cl}_2)} - \frac{1}{2} S^\circ_{(\text{H}_2)}$$

$$\Delta_f S^\circ_{(\text{HCl})} = 44.6 - \frac{1}{2} (53.3) - \frac{1}{2} (31.21) \quad \Delta_f S^\circ_{(\text{HCl})} = 2.4 \text{ cal/mol.K}$$

La valeur de $\Delta_f S^\circ_{(\text{HCl})}$ est peu élevée car la réaction s'effectue sans changement du nombre de moles gazeuses. $\Delta n = n(\text{HCl}) - [n(\text{H}_2) + n(\text{Cl}_2)] = 1 - (\frac{1}{2} + \frac{1}{2}) = 0$

Exemple 2. Soit la réaction : $\text{CaCO}_{3(s)} \longrightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ (P = 1 atm, T = 298K)

Données: $S^\circ_{(\text{CaO})_s} = 9.5 \text{ cal/mol.K}$; $S^\circ_{(\text{CO}_2)_g} = 51.1 \text{ cal/mol.K}$; $S^\circ_{(\text{CaCO}_3)_s} = 22.2 \text{ cal/mol.K}$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{(\text{CaO})_s} + S^\circ_{(\text{CO}_2)_g} - S^\circ_{(\text{CaCO}_3)_s}$$

$\Delta_r S^\circ_{298} = 9.5 + 51.1 - 22.2 = 38.4 \text{ cal/mol.K}$. Cette valeur est très élevée et positive car l'un des produits formés est à l'état gazeux (état désordonné). $\Delta n = n(\text{CO}_{2(g)}) = 1$

Exemple 3. Soit la réaction : $2\text{C}_{(s)} + 3\text{H}_{2(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_{6(g)}$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_6(g)} - (2S^\circ_{\text{C}(s)} + 3S^\circ_{\text{H}_2(g)}) = 54.8 - 2 \times 1.37 - 3 \times 31.1 = -47.6 \text{ cal/mol.K}$$

Cette valeur est très élevée et négative. L'entropie décroît, le nombre de moles décroît au cours de la réaction. $\Delta n = n(\text{C}_2\text{H}_6(g)) - (n(\text{H}_2)_g) = 1 - 3 = -2 < 0$.

L'état final est plus ordonné que l'état initial.

IV. 6. Variation d'entropie d'une réaction chimique à température T

La variation d'entropie d'une réaction chimique à une nouvelle température est donnée par la relation de Kirchhoff:

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

avec:

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

IV. 7. Troisième principe de la thermodynamique

IV. 7.1. Enoncé :

“ L’entropie d’un corps pur, sous forme de cristal parfait, est nulle à la température du zéro absolu”. $S = 0$ à $T = 0K$ ($S_{0K} = 0$).

Au 0K, il existe un ordre parfait : les molécules étant figées (immobiles), il n’y a plus d’agitation thermique.

Lorsque la température s’élève, le désordre augmente par suite de l’agitation thermique (mouvement de translation, de vibration et de rotation), donc l’entropie S augmente avec la température.

IV. 7.2. Entropie absolue :

Le troisième principe de la thermodynamique permet d’attribuer une entropie absolue à tous les corps purs, à n’importe quelle température.

Exemple : Chauffage d’une mole d’un corps pur, à $P = \text{cte}$, du zéro absolu (0K) où il est à l’état de cristal parfait jusqu’à une température T où il est à l’état gazeux. Il faudrait effectuer les opérations suivantes :

0K-----> Fusion-----> Ebullition-----> T
 Chauffage du solide Chauffage du liquide Chauffage du gaz

La variation d’entropie est :

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{0K}^F Cp(s) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta S = S_T - S_0}{T_f} + \int_F^{Eb} Cp(L) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H(Eb)}{TEb} + \int_{Eb}^T Cp(g) \frac{dT}{T}$$

Sachant que $S_0 = 0$, $\Delta S = S_T$ (entropie absolue à la température T du corps pur sous la pression de 1 atm).

$\Delta H_f = L_f$: Chaleur latente de fusion

$\Delta H_{Eb} = L_v$: Chaleur latente de vaporisation

On peut ainsi, à toute température T , calculer S_T d’un corps pur si l’on connaît les différentes capacités calorifiques molaires Cp , ainsi que les différentes ΔH de changement d’état.

Les tables thermodynamiques donnent S°_{298} dans les conditions standards (1atm, 298K).

Connaissant S°_{298} , on peut calculer S°_T et ΔS°_T selon la loi de Kirchhoff :

$$S^\circ_T = S^\circ_{298} + \int_{298K}^T Cp \frac{dT}{T} \text{ et}$$

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta Cp \frac{dT}{T}$$

IV.8. L'enthalpie libre d'une réaction chimique

L'enthalpie libre (G) est une fonction indispensable pour l'étude des réactions chimiques ; elle permet de prévoir si une réaction chimique effectuée à T et P est théoriquement possible et dans quel sens elle évoluera. La relation suivante représente la fonction d'état dite de **Gibbs** appelée enthalpie libre : $G = H - TS$

Sa différentielle est : $dG = dH - TdS$

La variation d'enthalpie libre est donnée par la relation : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

IV.8. Calcul de la variation d'enthalpie libre standard lors d'une réaction chimique

IV.8.1. Enthalpie libre standard de formation : C'est la variation d'enthalpie libre accompagnant la réaction de formation à la température T d'une substance à partir de ses éléments. Le composé et ses éléments sont pris à l'état standard : $\Delta G_{f,T}^\circ$.

Cette définition implique que pour tout élément ou corps simple : $\Delta G_{f,T}^\circ = 0$

On peut, à partir des valeurs des enthalpies libres standards de formation des composés, déterminer la variation d'enthalpie libre standard lors d'une réaction chimique effectuée à la température à laquelle se trouvent les réactifs et les produits dans les conditions standards selon la relation :

$$\Delta G_T^\circ = \sum \Delta G_{f,T}^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta G_{f,T}^\circ (\text{réactifs})$$

La variation d'enthalpie libre standard de la réaction peut être calculée aussi par la relation :

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ$$

Exemple 1. Soit la réaction : $C_{\text{graphite}} + O_2 (g) \longrightarrow CO_2(g)$ (1atm, 298K)

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum \Delta G_{f,298}^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta G_{f,298}^\circ (\text{réactifs})$$

Les tables thermodynamiques donnent les valeurs de $\Delta G_{f,298}^\circ$ des substances.

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ (CO_2) - [(\Delta G_{f,298}^\circ (C) - \Delta G_{f,298}^\circ (O_2))]$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -94.26 - (0 + 0) = -94.26 \text{ Kcal/mole}$$

Exemple 2. Soit la réaction : $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$ (1atm, 298K)

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum \Delta G^\circ_{f,298}(\text{Produits}) - \sum \Delta G^\circ_{f,298}(\text{réactifs})$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{f,298}(\text{CO}_2) + 2\Delta G^\circ_{f,298}(\text{H}_2\text{O}) - [(\Delta G^\circ_{f,298}(\text{CH}_4) - 2\Delta G^\circ_{f,298}(\text{O}_2))]$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{f,298}(-94.26) + 2\Delta G^\circ_{f,298}(-54.26) - [(\Delta G^\circ_{f,298}(-12.14) - 2\Delta G^\circ_{f,298}(0))]$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -196 \text{ kcal/mol}$$

IV.8. 2. Variation d'enthalpie libre avec la température lors d'une réaction chimique

La variation d'enthalpie libre ΔG°_T est calculée à une température T par la relation suivante:

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

ΔH°_T et ΔS°_T sont calculées en appliquant la loi de Kirchhoff.

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

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

$$\Delta G^\circ_T = (\Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_p dT) - T(\Delta_r S^\circ_{298} - \int_{298K}^T \Delta C_p \frac{dT}{T})$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_p dT - T \int_{298K}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta G^\circ_{298} + \int_{298K}^T \Delta C_p dT - T \int_{298K}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

La variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG) permet d'interpréter le comportement des réactions:

$\Delta G \ll 0$: \Rightarrow Réaction totale

$\Delta G \gg 0$: \Rightarrow Réaction impossible

$\Delta G = 0$: \Rightarrow Equilibre chimique.

Exemple. Soit la réaction : $\text{MgCO}_3 \longrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$

1- Calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction

2- Calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction à 1200K. Interpréter vos résultats.

Les données sont résumées dans le tableau suivant :

Corps	ΔH°_{298} (Kcal/mole)	S°_{298} (cal/mole K)	C_p (cal/mole K)
MgO	-143,70	6,44	10,18
CO ₂	-94,07	51,06	10,55
MgCO ₃	-262,00	15,70	18,62

1. La variation d'enthalpie libre standard de la réaction est donnée par la relation :

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298}$$

Calcul de $\Delta_r H^\circ_{298}$:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta H_{298}^\circ(\text{MgO}) + \Delta H_{298}^\circ(\text{CO}_2) - \Delta H_{298}^\circ(\text{MgCO}_3)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -143,70 - 94,07 + 262,00 = 24,23 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \mathbf{24,23 \text{ Kcal/mole}}$$

Calcul de $\Delta_r S^\circ_{298}$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S_{298}^\circ(\text{MgO}) + S_{298}^\circ(\text{CO}_2) - S_{298}^\circ(\text{MgCO}_3)$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 6,44 + 51,06 - 15,70 = 41,8 \text{ cal/mole K}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \mathbf{41,8 \text{ cal/mole K}}$$

Calcul de $\Delta_r G^\circ_{298}$

$$\Delta_r G^\circ_{298K} = \Delta H^\circ_{298K} - T \Delta S^\circ_{298K} \quad \text{avec } T = 298K$$

$$\Delta_r G^\circ_{298K} = 24,23 \times 10^3 - 298 \times 41,8$$

$$\Delta_r G^\circ_{298K} = \mathbf{11773,6 \text{ cal/mole} > 0} \text{ (réaction impossible spontanément)}$$

2- Calcul de $\Delta_r G_{1200K}$

$$\Delta_r G_{1200K} = \Delta_r H_{1200K} - T \Delta_r S_{1200K}$$

Pour le calcul de $\Delta_r H_{1200K}$ et $\Delta_r S_{1200K}$, on utilise la loi de Kirtchhoff :

$$\Delta_r H_{1200K} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{1200} \Delta C_p dT$$

$$\text{Sachant que: } \Delta C_p = \sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{MgO}) + C_p(\text{CO}_2) - C_p(\text{MgCO}_3)$$

$$\Delta C_p = 10,18 + 10,55 - 18,62 = 2,11 \text{ cal/mole K} \quad \Delta C_p = \mathbf{2,11 \text{ cal/mole K}}$$

$$\Delta_r H_{1200K} = 24,23 \cdot 10^3 + 2,11 [1200-298]$$

$$\Delta_r H_{1200K} = \mathbf{26133,2 \text{ cal/mole}}$$

$$\Delta_r S_{1200K} = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^{1200} \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S_{1200K} = 41,8 + 2,11 \ln 1200/298$$

$$\Delta_r S_{1200K} = \mathbf{48,76 \text{ cal/mole K}}$$

$$\Delta_r G_{1200K} = \Delta_r H_{1200K} - T \Delta_r S_{1200K}$$

$$\Delta_r G_{1200K} = 26133,2 - 1200 \times 48,76 = -32378,8 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta_r G_{1200K} = - \mathbf{32378,8 \text{ cal/mole} < 0, \text{ la réaction est possible spontanément à 1200K.}}$$