

5.1. Enoncé du 3^{ème} principe :

Le 3^{ème} principe de la thermodynamique annonce que :

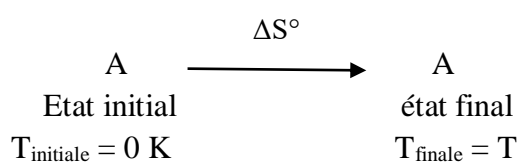
« **Au zéro absolue (0K) l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle $S_{0K} = 0$** ».

Ce principe également appelé « hypothèse de Nernst » affirme qu'au 0 K, il règne un ordre parfait c'est à dire : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

5.2. Entropie molaire absolue :

Le troisième principe permet d'attribuer une entropie absolue à tout corps pur porté à la température T. A l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée S°_T .

5.3. Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps pur :



$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_{\text{final}} - S^{\circ}_{\text{initial}} = S^{\circ}_T(A) - S^{\circ}_0(A) = S^{\circ}_T(A) - 0 = S^{\circ}_T(A)$$

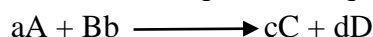
Entropie molaire absolue à la température T

Entropie molaire absolue à T = 0K

L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température T.

5.4. L'entropie d'une réaction chimique :

Soit une réaction chimique s'effectuant à température et pression constantes :



$$\Delta S_R = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = cS(C) + dS(D) - aS(A) - bS(B)$$

$$\Delta S_R = \sum \nu_j S_T(\text{produits}) - \sum \nu_i S_T(\text{réactifs})$$

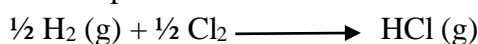
Dans les conditions standards à 298 K, la variation de l'entropie ΔS°_{298K} est :

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \sum \nu_j S^{\circ}_{298}(\text{produits}) - \sum \nu_i S^{\circ}_{298}(\text{réactifs})$$

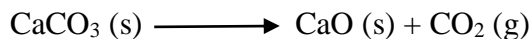
Lorsqu'il s'agit d'une réaction de formation d'un composé AB à partir de ces éléments A et B

Exemple 1:

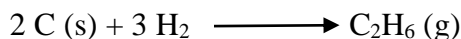
Soit à déterminer la variation de l'entropie $\Delta S^{\circ}_{f,298}$ au cours de la réaction de formation d'une mole d'acide chlorhydrique selon la réaction suivante effectuée à 298 K, sous une pression de 1 atmosphère :



$$\Delta S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{298}(\text{HCl}) - \frac{1}{2} S^{\circ}_{298}(\text{Cl}_2) - \frac{1}{2} S^{\circ}_{298}(\text{H}_2) = 2,35 \text{ cal/mol.K} > 0$$

Exemple 02 :

$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298} (\text{CaO}) + S^\circ_{298} (\text{CO}_2) - S^\circ_{298} (\text{CaCO}_3) = 38,4 \text{ cal/mol.k} > 0$ (apparition d'une nouvelle phase).

Exemple 3 :

$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298} (\text{C}_2\text{H}_6) - 2 S^\circ_{298} (\text{C}) - 3 S^\circ_{298} (\text{H}_2) = - 41,57 \text{ cal/mol.k} < 0$

$\Delta S^\circ_{298} \rightleftharpoons$ le désordre diminue car le nombre de moles gazeux a diminué.

5.5. Variation de ΔS°_R avec la température :

Soit une réaction chimique s'effectuant à pression constante :



En connaissant ΔS°_{298} de cette réaction; on peut déterminer ΔS°_T à partir de la relation suivante de Kirchhoff :

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p \frac{dT}{T} \quad \text{à } p = \text{constante}$$

$$\Delta c_p = \sum \nu_j c_{p,j} (\text{produits}) - \sum \nu_i c_{p,i} (\text{réactifs})$$

Si la réaction se déroule à volume constant la relation de Kirchhoff devient :

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta c_v \frac{dT}{T} \quad \text{à } V = \text{constant}$$

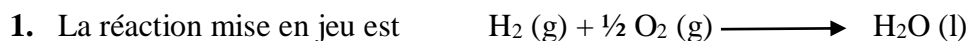
$$\Delta c_v = \sum \nu_j c_{v,j} (\text{produits}) - \sum \nu_i c_{v,i} (\text{réactifs})$$

Exercice :

- 1) Calculer la variation d'entropie de formation d'une mole d'eau liquide à partir de ces éléments, dans les conditions normales de température et de pression. Interpréter le résultat.
- 2) Calculer cette variation dans le cas d'une mole d'eau liquide, à 80°C et sous 1 atm. Interpréter le résultat.

On donne :

| Composé | S°_{298} (J/K.mol) | C_p (J/K.mol) |
|------------------|---------------------------|-----------------|
| H ₂ | 130,45 | 28,42 |
| O ₂ | 204,83 | 29,16 |
| H ₂ O | 69,85 | 75,22 |



La variation d'entropie de cette réaction est donnée par la loi de Hess :

$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} S^\circ_{298} (\text{O}_2) - S^\circ_{298} (\text{H}_2) = - 163,02 \text{ J/k.mol}$$

Cette valeur traduit une diminution assez importante du désordre : on part de 1,5 mole de gaz et on aboutit à 1 mole de liquide.

2. A 80°C (353 K) et sous 1 atm, la variation d'entropie est donnée par la relation de Kirchhoff :

$$\Delta S^\circ_{353} = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{353} \Delta c_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta c_p = \sum v_j c_{p,j} (\text{produits}) - \sum v_i c_{p,i} (\text{réactifs})$$

$$\Delta c_p = c_p (\text{H}_2\text{O}) - c_p(\text{H}_2) - \frac{1}{2} c_p (\text{O}_2) = 32,22 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{353} = -157,56 \text{ J/K.mol}$$

Si on compare la variation d'entropie aux 2 températures, on peut tirer la remarque suivante :

La réaction de formation à 25°C entraîne une diminution du désordre légèrement supérieure à celle qui se fait à 80°C (l'état de l'eau liquide à 80°C est moins ordonné qu'à 25°C) ; le désordre moléculaire augmente avec la température.