

Faculté des sciences
LMD (ST- SM- SNVI)

Support de cours
Chimie 2

CHAPITRE III – 2^e principe de la thermodynamique

Enseignant : Dr. Ramdane BENAZOUZ

(Mise à jour : 28/2/2009)

A la mémoire du Dr Hocine Challal

Université M'hamed Bougara- BOUMERDES

- 2009 -

Chapitre 3 : 2^é principe - l'entropie

Insuffisance du 1^{er} principe

Le premier principe prévoit la conversion de la chaleur en travail mais de façon continue. Il s'intéresse donc au bilan énergétique échangé entre le système et le milieu extérieur. Dans une transformation fermée il y a équivalence entre la chaleur et le travail.

$$Q + J W = 0, \quad \oint dU = 0$$

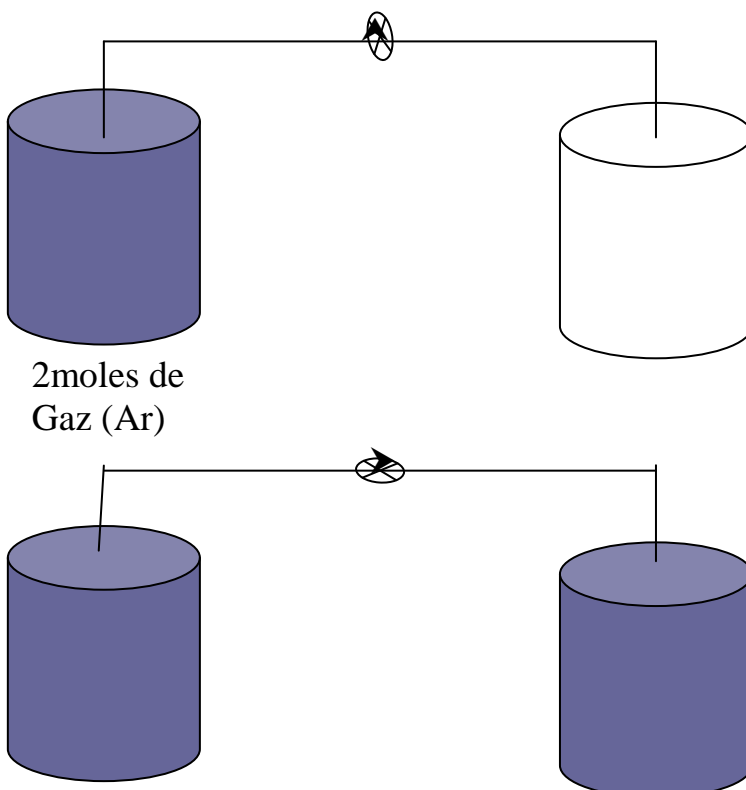
* En réalité on ne peut pas construire une machine qui ne donne que du travail. Une source froide est indispensable.

* Le premier principe ne peut pas prévoir le sens de la transformation et n'explique pas les transformations spontanées. Les processus physiques qui s'orientent vers un sens bien déterminé. Un système qui évolue naturellement ne peut de lui-même reprendre son état initial.



Le passage de la chaleur du corps chaud en contact du corps froid est un processus spontané.

De même qu'un gaz passe sans intervention extérieure d'un récipient à un autre après ouverture du robinet de séparation.

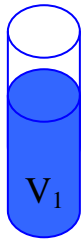


2 moles de

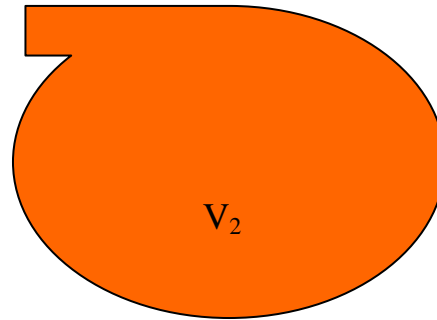
1 mole de gaz (Ar)

1 mole de gaz (Ar)

Le fait que les corps ont tendance à occuper un d'énergie minimal pour assurer leur stabilité est devenu une condition nécessaire mais pas suffisante. On peut considérer en plus que les corps (systèmes) évoluent vers un accroissement de désordre.



$$V_2 > V_1$$



Matière liquide

matière en vapeur

L'état exprimé par le gaz ou la vapeur présente un état de désordre supérieur. Par la thermodynamique on explique la tendance vers un désordre moléculaire et on décrit la direction des processus physiques et chimiques. Tel est la signification du 2^e principe.

Exemples :

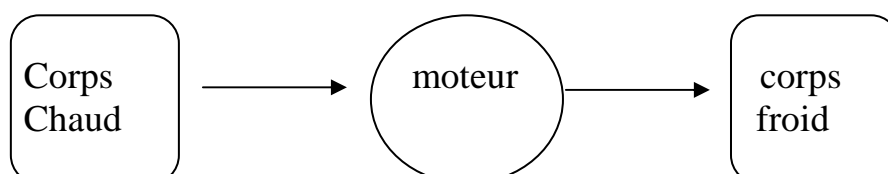
- L'explosion d'une bombe
- La combustion d'une allumette

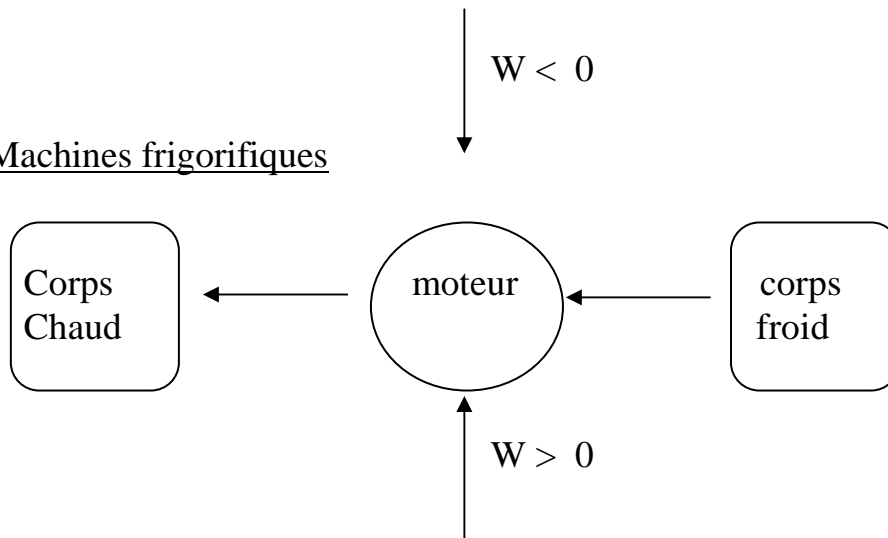
Le 2^e principe de la thermodynamique considère que les transformations naturelles sont spontanées et donc irréversibles.

Clausius (1850)

- Les machines thermiques et frigorifiques ne peuvent pas donner un rendement supérieur à celui obtenu par la machine de Carnot (machine théorique)
- La chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps chaud (nécessité d'un moteur).

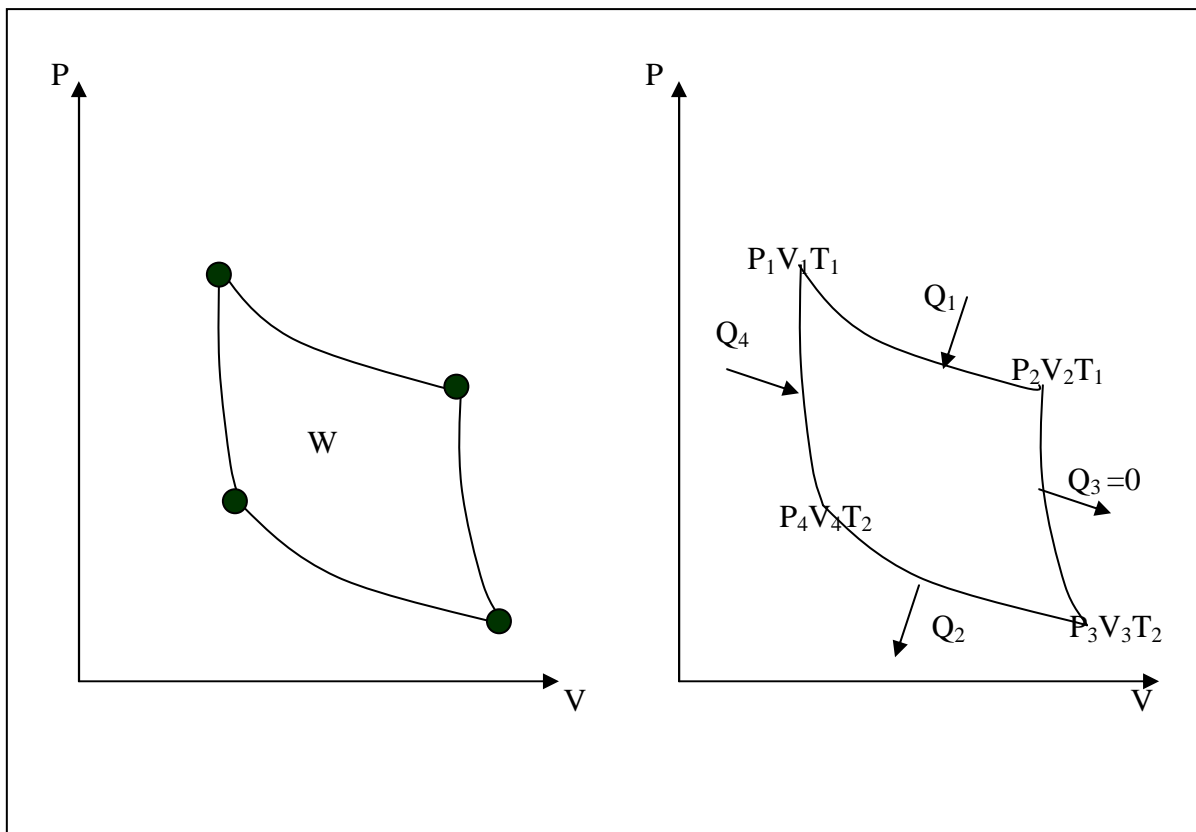
Machines thermiques



Machines frigorifiquesMachine de Carnot

La machine est un moteur imaginaire qui fonctionne avec 4 temps (4étapes)

- Détente isotherme
- détente adiabatique
- compression isotherme
- compression adiabatique

Interprétation graphique du travail

T_1 est la température de la source chaude

T_2 est la température de la source froide

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1}$$

Où Q_1 est la chaleur absorbée par le moteur (machine)

Q_1 est la chaleur cédée par le moteur au milieu extérieur (machine)

Cycle inverse de Carnot

$$\eta_{ref} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} = \frac{W}{Q_2}$$

Pour décrire le sens de la transformation Clausius prévoit une nouvelle fonction « la fonction entropie » qui augmente dans le sens de l'évolution des systèmes.

S est l'entropie ayant pour unité (J/K)

Réversibilité et spontanéité

Soit une variation $X(T,P)$, une transformation qui subit une évolution d'un point (1) à un point (2) de sorte que ,

$$X_{int} \longrightarrow X_{ext} + dx$$

X_{int} est la variable propre au système.

X_{ext} est la variable qui agit sur le système.

Quand dx est infiniment petit, $dX \approx 0$ et alors,

$X_{int} = X_{ext}$, la transformation est réversible

Par contre, lorsque l'écart est important

$\Delta X = X_{int} - X_{ext}$, le système ne peut jamais revenir à l'état initial.

La variation de l'entropie de l'univers est :

- nulle pour la transformation réversible
- positive pour la transformation irréversible

$$\begin{aligned} W_{rev} &= - \int P dV = - \int P_{ext} dV \\ &= - \int (P_{int} - dP) dV \\ &= - \int P_{int} dV \text{ pour un } dP=0 \text{ (} P_{int}=P_{ext} \text{)} \end{aligned}$$

Quand $P_{ext} < P_{int}$

$$|W_{irr}| = \int P_{ext} dV < \int P_{int} dV = |W_{rev}|$$

Inégalités de Clausius

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irr}} \\ W_{\text{rev}} > W_{\text{irr}} \end{array} \right.$$

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{syst}} + dS_{\text{ext}} \geq 0$$

L'entropie de l'univers augmente toujours.

La variation de l'entropie de l'univers est nulle pour les transformations réversibles.

$$dS_{\text{univ}} = 0 \Rightarrow dS_{\text{syst}} = -dS_{\text{ext}} \quad (dS \text{ est calculée par la voie réversible})$$

Quand aux transformations irréversibles l'entropie de l'univers est positive.

$$dS_{\text{univ}} > 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} dS_{\text{syst}} \text{ s'exprime par la voie réversible.} \\ dS_{\text{ext}} \text{ s'exprime par la voie irréversible.} \end{array} \right.$$

Bilan énergétique et entropique

transformations réversibles	transformations irréversibles
$dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}}$	$dU = \delta Q_{\text{irr}} + \delta W_{\text{irr}}$
$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$	$dS > \delta Q_{\text{rev}}/T$

Exemple :

L'expansion d'un gaz de V_1 à V_2 par la voie réversible et irréversible à $T = \text{cte}$.

1) calcul du travail

$$a) W_{\text{rev}} = -\int P_{\text{ext}} dV$$

$$= -nRT \ln V_2/V_1$$

$$b) W_{\text{irr}} = -\int P_{\text{ext}} dV = -\int P_2 dV = -P_2 \int dV = -P_2 (V_2 - V_1), \text{ la transformation est rapide.}$$

2) calcul de la variation de l'entropie

$$a) Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} \text{ (par application du 1}^{\text{er}} \text{ principe), } dS_{\text{syst}} = \delta Q_{\text{rev}}/T$$

$$b) Q_{\text{irr}} = -W_{\text{irr}} \text{ (par application du 1}^{\text{er}} \text{ principe), } dS_{\text{ext}} = \delta Q_{\text{irr}}/T$$

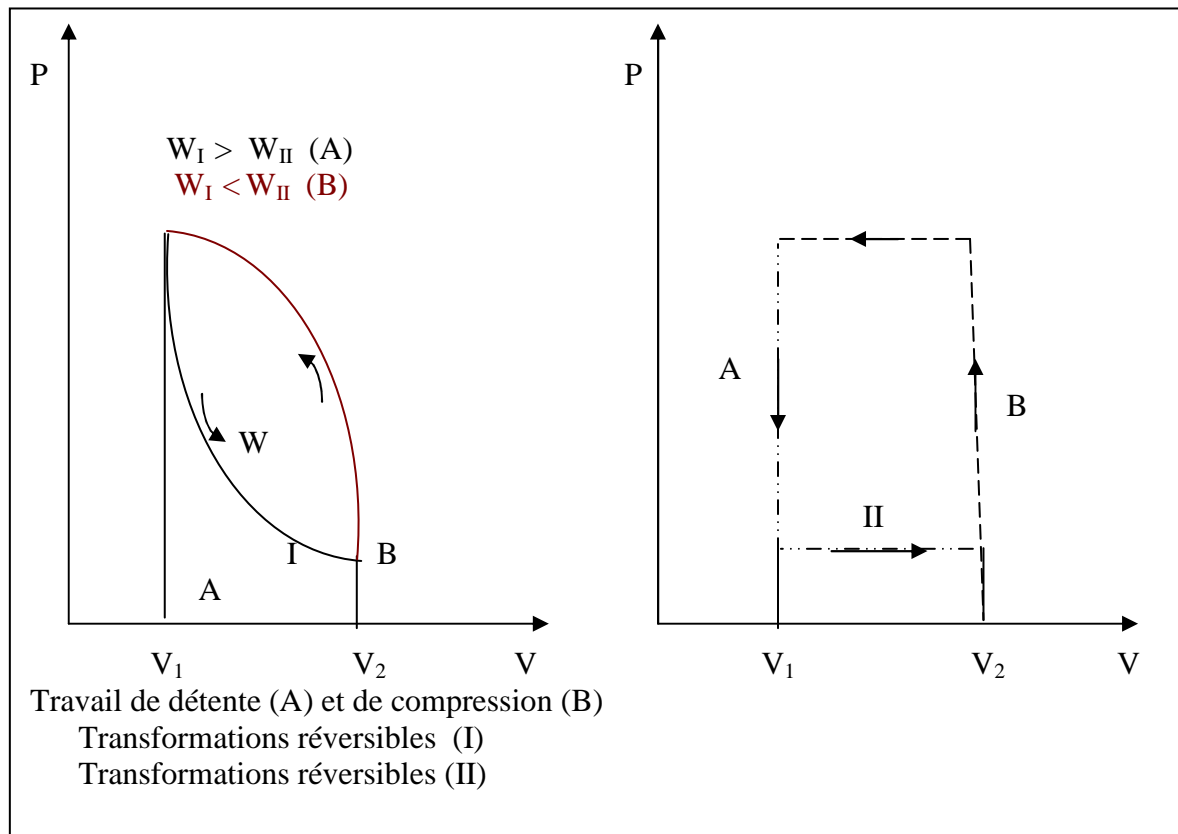
$$\Delta S_{\text{syst}} = Q_{\text{rev}}/T = nR \ln V_2/V_1$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = Q_{\text{irr}}/T = -W_{\text{irr}}/T$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

$$= nR \ln V_2/V_1 - nR \ln V_2/V_1 = 0 \text{ (transformation réversible)}$$

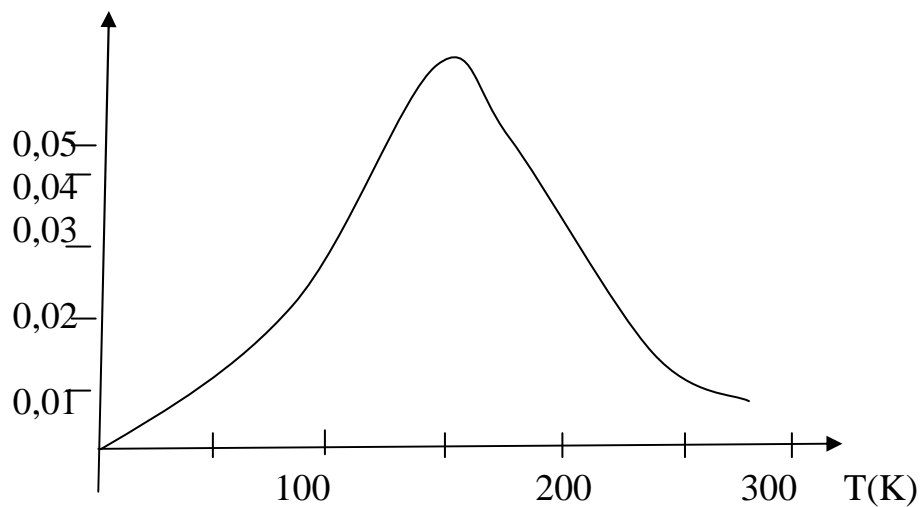
$$\Delta S_{\text{univ}} = nR \ln V_2/V_1 - P_2 (V_2 - V_1) > 0 \text{ (transformation irréversible)}$$



Entropie du corps pur

L'évaluation du désordre en terme d'entropie depuis la température absolue de 0 K jusqu'à 298 K est l'entropie standard. Aux états de transitions tel que la fusion ou l'évaporation, l'entropie de transition doit être pris en considération dans le calcul entropique.

$c_p/T(\text{cal/degé})$



$$S^{\circ} = \int_0^{T_f} c_{p,s} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} \frac{c_{p,l}}{T} dT$$

Au cours d'un changement d'état physique (sublimation, fusion ou vaporisation), le corps pur manifeste une variation d'entropie en accord avec la chaleur latente.

$\Delta S = Q/T = \Delta H/T$ (où ΔH peut être la chaleur de fusion de sublimation ou de vaporisation, notée par $L_f, L_s, L_v \dots$). La température considérée et celle du changement d'état : T_f, T_s, T_v .

Entropie du mélange

$$\Delta S = -R \sum n_i \ln X_i$$

Où n_i est le nombre de moles du constituant i

X_i est la fraction molaire du constituant i

Exemple :

Quelle est la variation d'entropie qui accompagne la préparation du mélange constitué par 1mole de $O_2(g)$ et de 2moles de $H_2(g)$. on suppose qu'il y a absence de réaction chimique et que le processus est réversible.

Solution :

$$\begin{aligned} \Delta S &= -8,314(1.\ln 0.333 + 2.\ln 0,66) \\ &= + 15,88 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Entropie d'une réaction chimique

•La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température constante se calcule selon la loi de Hess.

A l'état standart ($T=298$), la variation de l'entropie de la réaction est :

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

•A la température variable, sa détermination passe par la loi de kirchoff.

$$c_p \neq f(T) : \Delta S_T = \Delta S^{\circ} + \Delta c_p \int_{298}^T \frac{dT}{T}$$

$$c_p = f(T) : \Delta S_T = \Delta S^{\circ} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) \frac{dT}{T}$$

Entropie au 0 K – le 3è principe

Un système parfaitement cristallisé pour lequel l'ordre des atomes est idéal présente une probabilité de trouver au atome dans un point donné est maximale, $w = 1$. l'entropie du système est considérée statistiquement nulle.

$$S = k \ln w \quad (k = R/N, \text{ constante de Boltzman})$$

$$w = 1 \Rightarrow S = 0$$

S représente ici le désordre qui augmente pour les transformations spontanées, donnant effet à une variation d'entropie positive ($S_f - S_i > 0$).

Exercices

I) On considère 2 moles de N_2 que l'on détend de 200 bars à 1 bar à la température de 25°C . Calculer la variation d'entropie du système de l'extérieur et de l'univers pendant cette transformation que l'on effectue selon un processus réversible ou irréversible.

On donne : $R = 8,314 \text{ Jmole}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$C_p = 3,5 R \text{ Jmole}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\gamma = 7/5$$

Solution

La température est constante et égale à 298K

L'application du 1^{er} principe d'obtenir,

$$\Delta U = Q + W = 0 \text{ et par conséquent } Q = -W$$

1) la variation de l'entropie au cours du processus réversible

- Concernant l'entropie du système, $dS_{\text{syst.}}$ s'évalue par la voie réversible.

$$dS_{\text{syst.}} = \delta Q_{\text{rev}}/T = -\delta W_{\text{rev}}/T \quad (W_{\text{rev}} = -nRT \ln V_2/V_1)$$

$$\Delta S_{\text{syst.}} = +nR \ln V_2/V_1 = +nR \ln P_1/P_2$$

$$\Delta S_{\text{syst.}} = +2 \cdot 8,314 \ln 200/1 = +88,10 \text{ JK}^{-1}$$

- L'entropie du milieu extérieur (environnement)

$$\Delta S_{\text{ext.}} = -\Delta S_{\text{syst.}} = -88,10 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst.}} + \Delta S_{\text{ext.}} = 0$$

2) la variation de l'entropie au cours du processus irréversible

- l'entropie du système, $dS_{\text{syst.}}$ s'évalue de la même façon.

$$\Delta S_{\text{syst.}} = +88,10 \text{ JK}^{-1}$$

- L'entropie du milieu extérieur (environnement), dans ce cas, se calcule par la voie irréversible.

$$dS_{\text{ext.}} = \int -\delta Q_{\text{irr}}/T$$

$$dS = \int_1^2 -\frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{\text{irr}}$$

Pour la transformation isotherme, $Q_{\text{irr}} = -W_{\text{irr}}$

$$Q_{\text{irr}} = +P_{\text{ext}}\Delta V = P_2\Delta V = nRT (1 - P_2/P_1)$$

$$Q_{\text{irr}} = +2 \cdot 8,314 (1 - 1/200)$$

$$Q_{\text{irr}} = +4930,86 \text{ J}$$

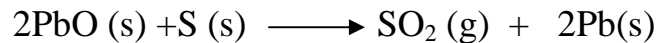
$$\Delta S_{\text{ext.}} = -4930,86 / 298$$

$$\Delta S_{\text{ext.}} = -16,54 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = +88,10 - 16,54 = +71,56 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0, \text{ processus spontané}$$

II) calculer la variation d'entropie de la réaction



Sachant que :

$$S^\circ(\text{SO}_2) = 248,5 \text{ J/mole K}$$

$$S^\circ(\text{Pb}) = 64,9 \text{ J/mole K}$$

$$S^\circ(\text{PbO}) = 67,4 \text{ J/mole K}$$

$$S^\circ(\text{S}) = 31,9 \text{ J/mole K}$$

Solution:

Etant donné qu'on dispose des entropies standard des produits et des réactifs de la réaction, ΔS s'évalue donc aisément par la loi de Hess.

$$\Delta S^\circ_R = (248,5 + 2.64,9) - (31,9 + 2.67,4)$$

$$\Delta S^\circ_R = 211,2 \text{ JK}^{-1}$$

III) (problèmes et exercices de chimie physique, Clyde et R.Metz)

Soit une machine de Carnot opérant entre 500 et 0°C et utilisant 1mole de gaz parfait monoatomique. Si $V_1 = 0,0100 \text{ m}^3$ et $V_2 = 0,1000 \text{ m}^3$. Calculer V_3 et V_4 , Q , W , ΔU et ΔS du système.

Faite une représentation graphique du travail et de la quantité de chaleur échangé avec le milieu extérieur.

Solution:

Détermination des volumes V_3 et V_4

$$T_1^{Cv/R} \cdot V_2 = T_2^{Cv/R} \cdot V_3$$

$$T_1^{Cv/R} \cdot V_1 = T_2^{Cv/R} \cdot V_4$$

Puisque il s'agit d'un gaz monoatomique, $c_v = 3/2R$

$$V_3 = V_2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{Cv/R}$$

$$V_3 = 0,1000_2 \left(\frac{773}{273_1} \right)^{3/2} = 0,477 \text{ m}^3$$

Les étapes $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$ sont des adiabatiques dont la relation entre la température et le volume est la suivante :

$$\left. \begin{array}{l} T_1^{Cv/R} V_2 = T_2^{Cv/R} V_3 \\ T_1^{Cv/R} V_1 = T_2^{Cv/R} V_4 \end{array} \right\}$$

Ces relations se transforment en :

$$\left. \begin{array}{l} (V_3/V_2) = (T_1/T_2)^{Cv/R} \\ (V_4/V_1) = (T_1/T_2)^{Cv/R} \end{array} \right\}$$

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} \cdot V_3$$

$$V_4 = 0,0477 \text{ m}^3$$

Détermination de ΔU

$\Delta U_1 = 0$, transformation isotherme, $\Delta T = 0$, $nC_v\Delta T = 0$ (étape 1)

$\Delta U_2 = W_2$, transformation adiabatique, $Q_2 = 0$ (étape 2)

$\Delta U_3 = 0$, transformation isotherme (étape 3)

$\Delta U_4 = W_4$, transformation adiabatique, $Q_4 = 0$ (étape 4)

Détermination de Q

$\Delta U = Q + W$, selon le premier principe

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 0$$

$$Q_1 = -W_1 = nRT \ln V_2/V_1 = 1.8,3.773 \ln 0,1/0,01 = 14,80 \text{ KJ (étape 1)}$$

$$Q_2 = 0 \text{ KJ (étape 2)}$$

$$Q_3 = -W_3 = nRT \ln V_4/V_3 = 1.8,3.273 \ln 0,0477/0,477 = -5,23 \text{ KJ (étape 3)}$$

$$Q_4 = 0 \text{ KJ (étape 4)}$$

Détermination de W

$$W_1 = -nRT \ln V_2/V_1 = -14,80 \text{ KJ (étape 1)}$$

$$W_2 = \Delta U_2 = nC_v (T_2 - T_1) = 1.3/2(273 - 773) = -6,24 \text{ KJ (étape 2)}$$

$$W_3 = -Q_3 = +5,23 \text{ KJ (étape 3)}$$

$$W_4 = \Delta U_4 = nC_v (T_1 - T_2) = 1.3/2(773 - 273) = +6,24 \text{ KJ (étape 2)}$$

Bilan énergétique du cycle

$$\Delta U = 0 \text{ KJ}$$

$$Q = +9,57 \text{ KJ}$$

$$W = -9,57 \text{ KJ}$$

Bilan entropique du cycle

$$\Delta S_1 = Q_1/T = 14,8.10^3/773 = 19,15 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = 0$$

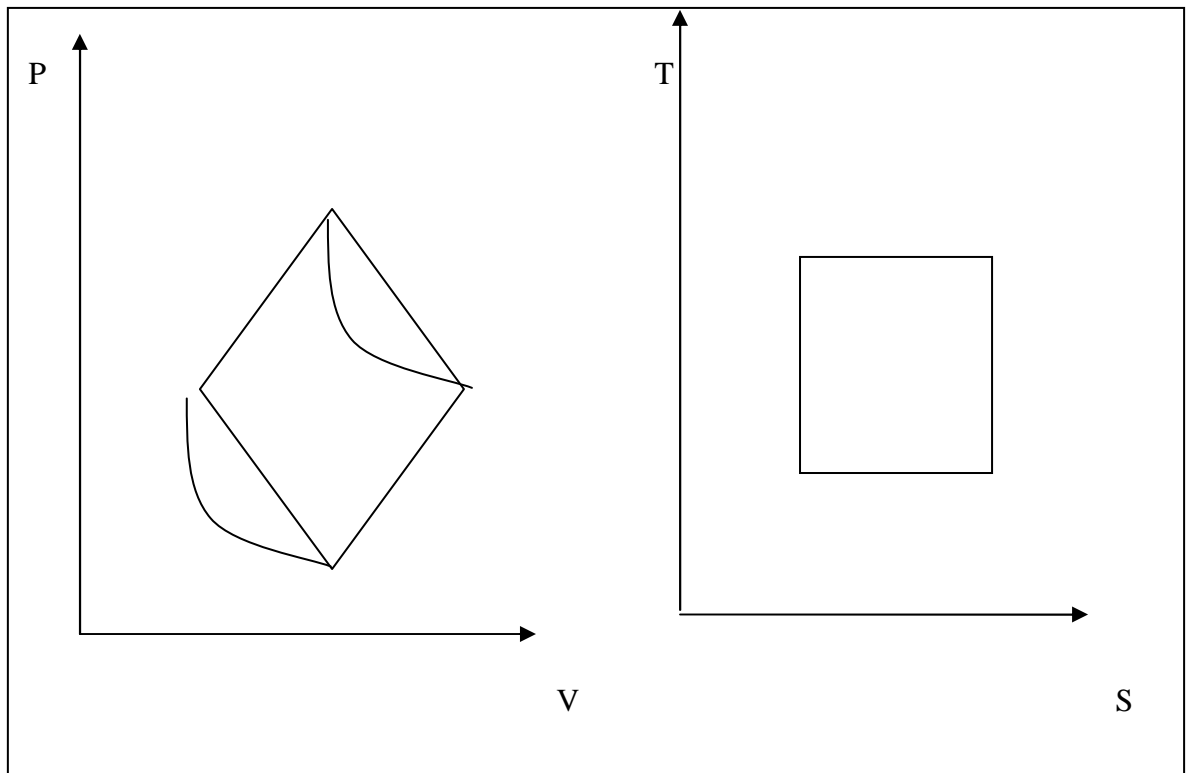
$$\Delta S_3 = Q_3/T = -5,23.10^3/273 = -19,15 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_4 = 0$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 0$$

Le bilan entropique pour un cycle est nul, ceci confirme que S est une fonction d'état,

$$\Delta S = \oint dS = 0$$



Rendement de la machine

$$\eta = \frac{T_{ch_1} - T_{fr_3}}{T_{ch_1}} = \frac{W}{Q_{ch}} = \frac{9,57}{14,80} = 0,647 \quad (\text{ch : source chaude ; fr : source froide})$$

$$\eta = 65\%$$

Les chaleurs échangées sont prises en valeurs absolues

La variation de l'entropie du cycle

Va- une machine frigorifique opère entre 25°C et -10°C. Quel est le travail minimum qu'il faut dépenser pur extraire 100 J de chaleur.

Solution

$$\eta_{ref} = \frac{T_{ch_1} - T_{fr_3}}{T_{fr_1}} = \frac{W}{Q_{fr}}$$

$$\eta_{ref} = \frac{T_{ch_1} - T_{fr_3}}{T_{fr_1}} = \frac{298 - 263}{263} = 0,1330$$

$$\frac{W}{Q_{fr}} = 0,1330 \Rightarrow W = 0,1330 \cdot Q$$

$$W = 12,3 \text{ J}$$

IV) Quelle est la variation de l'entropie qui accompagne le chauffage d'une mole de H_2 (g) occupant $0,0100 \text{ m}^3$ à 100K pour atteindre un volume de $0,1000 \text{ m}^3$ à 600K dans les cas suivants.

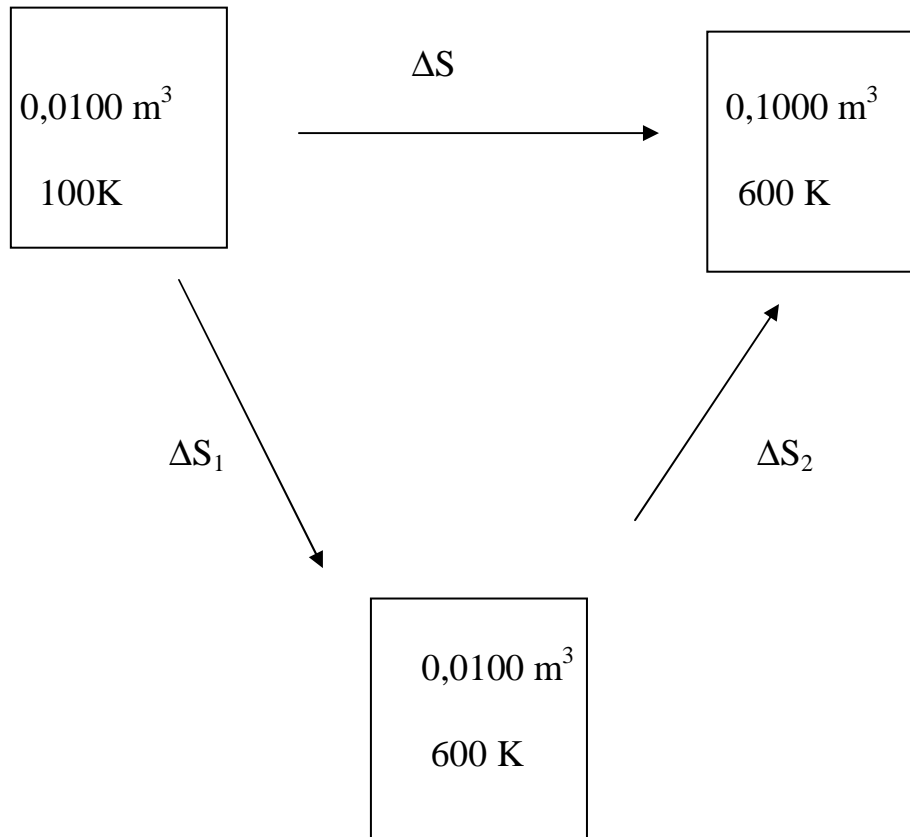
1) processus réversible

- 2) processus irréversible : le gaz est placé dans un récipient, lui-même est placé dans un four à 750K. Ensuite, le gaz est détendu jusqu'à une pression de 1atm. On supposera que pour H_2 ,

$$C_v = 4,960 + 0,19999 \cdot 10^{-3}T + 4,808 \cdot 10^{-7}T^2$$

Solution

Processus réversible



ΔS_1 : chauffage réversible à $V = \text{const.}$

ΔS_2 : détente isotherme réversible

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

S est une fonction d'état.

$$\Delta S_1 = Q_{\text{rev}}/T = \int n C_v dT/T$$

$$\Delta S_2 = -w_{\text{rev}}/T = nR \ln V_2/V_1$$

$$\Delta S = \int_{100}^{600} n \frac{c_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_1 = 8,87 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = 19,14 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{syst.}} = +56,26 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{ext.}} = -56,26 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{univ.}} = 0 \text{ J}$$

Processus irréversible

$$\Delta S_{\text{syst.}} = +56,26 \text{ J}$$

$$Q_{\text{irr}} = \Delta U - W_{\text{irr}}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{irr}}}{T} = \int_{100}^{600} n \frac{c_v}{T} dT - P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$Q_{\text{irr}} = \int_{100}^{600} 1 \cdot C_v dT - P \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$Q_{\text{irr}} = \int_{100}^{600} 1 \cdot (4,960 - 0,1999 \cdot 10^{-3} T + 4,808 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) dT - P_{\text{ext}} (\Delta V)$$

$$Q = -19,433 \cdot 10^3 \text{ Joules}$$

$$\Delta S_{\text{ext.}} = -19,433 \cdot 10^3 / 750$$

$$\Delta S_{\text{ext.}} \approx -26 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{univ.}} = 56,26 - 26 = +30,27 \text{ J/K}$$

V) Entropie de vaporisation

Quelle est la variation d'entropie qui accompagne la vaporisation et la fusion réversible d'une mole d'eau à 100°C et à 0°C, respectivement.

$$\Delta S_v = 9,7171 \text{ Kcal.mole K}^{-1}$$

$$\Delta S_f = 1,4363 \text{ Kcal.mole K}^{-1}$$

Comparer qualitativement les variations d'entropie du système.

Solution

$$\Delta S_{\text{syst.}} = - \Delta S_{\text{ext.}},$$

$$\Delta S_{\text{univ.}} = 0$$

- La vaporisation

$$\Delta S_s = \frac{nL_{\text{virr}}}{T_v} = \frac{1,9717}{373,15} = 26,04 \text{ cal / K}$$

$$\Delta S_{\text{syst.}} = 108,95 \text{ J/K}$$

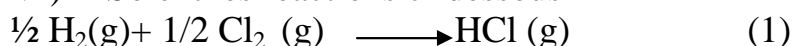
- La fusion

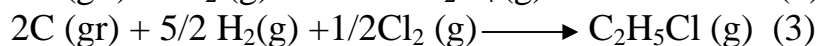
$$\Delta S_s = \frac{nL_{\text{f ir}}}{T_f} = \frac{1,1436,3}{273,15} = 5,258 \text{ cal / K}$$

$$\Delta S_{\text{syst.}} = 22 \text{ J/K}$$

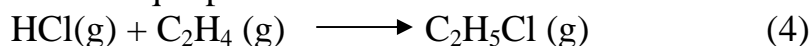
Les variations d'entropie du système sont positives. Elles traduisent donc l'augmentation du désordre.

VI) Soient les réactions ci-dessous





Montrer que pour la réaction :



La variation de l'entropie est égale à la différence entre la somme des entropies des produits et des réactifs.

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

Solution

$$\Delta S_1 = [S \text{ (HCl)}] - [1/2 S \text{ (Cl}_2\text{)} + (1/2 S \text{ (H}_2\text{)})]$$

$$\Delta S_2 = [S \text{ (C}_2\text{H}_4\text{)}] - [2S \text{ (C)} + 2S \text{ (H}_2\text{)}]$$

$$\Delta S_3 = [S \text{ (C}_2\text{H}_5\text{Cl)}] - [2S \text{ (C)} + (5/2 S \text{ (H}_2\text{)} + 1/2 S \text{ (Cl}_2\text{)})]$$

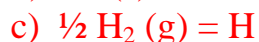
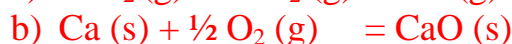
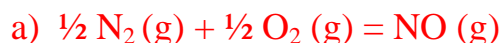
$$\Delta S_4 = \Delta S_3 - \Delta S_2 - \Delta S_1$$

$$\Delta S_4 = ([S \text{ (C}_2\text{H}_5\text{Cl)}] - [2S \text{ (C)} + (5/2 S \text{ (H}_2\text{)} + 1/2 S \text{ (Cl}_2\text{)})]) - ([S \text{ (C}_2\text{H}_4\text{)}] - [2S \text{ (C)} + 2S \text{ (H}_2\text{)}]) - ([S \text{ (HCl)}] - [1/2 S \text{ (Cl}_2\text{)} + (1/2 S \text{ (H}_2\text{)})])$$

$$\Delta S_4 = [S \text{ (C}_2\text{H}_5\text{Cl)}] - [S \text{ (C}_2\text{H}_4\text{)} + S \text{ (HCl)}]$$

VII) Entropie à une température constante

Calculer ΔS° dans chacune des réactions suivantes :



Sachant que les entropies standard de formation des différents composés sont :

$$S^\circ(\text{NO}) = 50,3 \text{ ue}$$

$$S^\circ(\text{N}_2) = 45,7 \text{ ''}$$

$$S^\circ(\text{O}_2) = 49,0 \text{ ''}$$

$$S^\circ(\text{H}_2) = 31,21 \text{ ''}$$

$$S^\circ(\text{Ca}) = 9,95 \text{ ''}$$

$$S^\circ(\text{CaO}) = 9,5 \text{ ''}$$

$$S^\circ(\text{H}) = 27,39 \text{ ''}$$

Solution

En considérant la loi de Hess, les variations des entropies à 298 K seront

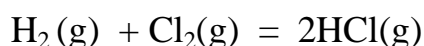
$$\Delta S_a = 3,0 \text{ ue} \quad (1 \text{ ue} = 1 \text{ cal/mole K})$$

$$\Delta S_b = -24,95 \text{ ue}$$

$$\Delta S_c = 11,79 \text{ ue}$$

VIII) Entropie en fonction de la température

Calculer ΔS°_{1000} pour la réaction



$$\begin{aligned}
 \text{Si } S^{\circ}_{298}(\text{H}_2)\text{g} &= 31,208 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 S^{\circ}_{298}(\text{Cl}_2)\text{g} &= 53,288 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 S^{\circ}_{268}(\text{HCl})\text{g} &= 44,646 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 \text{Et } C_p(\text{H}_2)\text{g} &= 6,9469 - 0,1999 \cdot 10^{-3}T + 4,808 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 C_p(\text{Cl}_2)\text{g} &= 7,5755 + 2,4244 \cdot 10^{-3}T - 9,650 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1} \\
 C_p(\text{HCl})\text{g} &= 6,719 + 0,4325 \cdot 10^{-3}T + 3,697 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ cal.mole}^{-1}\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

Solution

Selon la loi de Hess, $\Delta S^{\circ}_{298} = 4,796 \text{ cal/K}$

Et $\Delta C_p = -1,0586 - 1,3595 \cdot 10^{-3}T + 12,236 \cdot 10^{-7}T^2$

$$\begin{aligned}
 \Delta S^{\circ}_{1000} &= \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT/T \\
 &= 3,117 \text{ cal/K} \\
 &= 13,042 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

Energie libre et enthalpie libre

1) Introduction

La fonction de Helmholtz ou énergie libre d'expression $F = U - TS$ représente le travail minimum que présente un système. Les systèmes tendent naturellement vers des états où F est minimum. un système est en équilibre quand celui-ci ne manifeste aucun travail, $(dF)_{T,V} \leq 0$, ainsi on peut considérer comme critère d'équilibre $(dF)_{T,V} = 0$.

$$dU = \delta Q + \delta W, \text{ selon le 1}^{\text{er}} \text{ principe.}$$

$$dU = TdS + \delta W, (\delta Q = TdS)$$

$$\Rightarrow dU - TdS = \delta W = dF$$

D'autre part, nous avons considéré jusqu'à présent comme critère de spontanéité la variation de l'entropie.

$\Delta S > 0$ le processus est irréversible

$\Delta S = 0$ le processus est réversible

Cette fonction peut être un critère de spontanéité des transformations au moment des échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

A l'intérieur du système (cas des systèmes isolés) cette fonction est insuffisante pour décrire le sens de la transformation. On note dans ce cas Q_{ech} est nulle et donc ΔS est par conséquent nulle. Le système est défini par la constance de l'entropie et on ne peut prévoir le sens de la transformation à l'intérieur du système. La fonction enthalpie libre ou énergie de Gibbs, dans ces conditions, est le critère de spontanéité du système. La fonction de Gibbs a trouvé plus d'application en chimie que la fonction de Helmholtz parce que il est plus fréquent d'étudier les conditions d'équilibre et le sens d'une transformation à pression constante plutôt qu'à volume constant.

2) Expression analytique

L'enthalpie libre « G » ou énergie de Gibbs est définie par l'expression :

$$G = H - TS$$

Sa forme différentielle est :

$$\begin{aligned} dG &= d(H - TS) \\ dG &= dH - TdS - SdT \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p = \text{cte} \\ T = \text{cte} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} dH = \delta Q \\ dT = 0 \end{array} \right.$$

$$dG = \delta Q - TdS \quad \text{avec} \quad TdS = \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dG = \delta Q - \delta Q_{\text{rev}}$$

Pour un processus réversible

$$\begin{aligned} \delta Q &= \delta Q_{\text{rev}} \Rightarrow dG = 0 \\ \text{si } \delta Q &< \delta Q_{\text{rev}}, \quad dG < 0, \text{ le processus est irréversible} \\ \delta Q &> \delta Q_{\text{rev}}, \quad dG > 0, \text{ le processus est réversible} \end{aligned}$$

cas de

$$\left\{ \begin{array}{l} V = \text{cte} \\ T = \text{cte} \end{array} \right. \quad G = H - TS, \quad H = U + PV$$

Le développement de cette relation dans sa forme différentielle, en tenant compte de l'expression de l'enthalpie conduit à :

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT \end{aligned}$$

Pour un volume et une température constants

$$dG = \delta Q + VdP - TdS$$

$$\delta Q = T dS$$

$$\Rightarrow dG = V dP$$

Pour une mole de gaz parfait

$$dG = RT dP/P \quad \text{et} \quad \Delta G = RT \ln P/P_0$$

$$\Rightarrow G = G^0 + nRT \ln P/P^0, \quad P^0 = 1 \text{ atm}$$

$$G = G^0 + nRT \ln P$$

Exemple:

Calcul de la température quand l'équilibre liquide-vapeur s'établit.



$$\Delta H = 9710 \text{ cal} \quad (\Delta H = \Delta H_v)$$

$$\Delta S = 26 \text{ ue} \quad (1 \text{ ue} = 1 \text{ Gibbs} = 1 \text{ cal/K})$$

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

$$\Delta G = 6710 - T 26$$

L'équilibre, $\Delta G = 0$ et donc, **T = 373 K**

$T > 373 \text{ K}$ ($\theta > 100^\circ \text{C}$) on a $\Delta G < 0$, la phase vapeur est avantagée. Le processus est irréversible

$T < 373 \text{ K}$ ($\theta < 100^\circ \text{C}$) la phase est formée uniquement par le liquide .le processus est inverse. La condensation de la vapeur devient un processus irréversible.

2) l'enthalpie libre et la température

a) G est indépendante de la température

A température constante, le, potentiel thermodynamique G, peut indiquer le sens de la transformation en appliquant la loi de Hess.

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

Ou également,

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

b) G est dépendante de la température

$$G = H - TS$$

$$\frac{1}{T}(G) = \frac{H}{T} - S$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}, \text{ relation de Gibbs Duhem}$$

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + Cte$$

Pour le système chimique et s'agissant d'une réaction chimique, la variation de l'enthalpie libre se calcule d'après la loi de Hess.

$$\Delta G = \sum_{\text{produits}} \nu_i G_i - \sum_{\text{reactifs}} \nu_i G_i$$

Parfois G est elle-même fonction de la température, dans ces conditions on traite l'expression de G à la température T.

$$G = A + BT + CT^{-2}$$