

Chapitre IV

2^{ème} principe de la thermodynamique

Objectifs:

Maîtriser les nouvelles fonctions d'état Entropie et
Enthalpie libre

Savoir calculer les variations d'entropie pour n'importe
quelle transformation

Déterminer si une transformation est spontanée

Chapitre IV – 2^{ème} principe

➤ Introduction

Une transformation **spontanée** est une transformation qui se produit « naturellement » **sans apport d'énergie extérieure.**

Les phénomènes naturels sont irréversibles et spontanés. Ils se produisent dans un sens bien déterminé.

Exemples: Refroidissement d'un corps chaud jusqu'à la température ambiante, Expansion d'un gaz, Dissolution d'un sel dans l'eau...



Une transformation spontanée n'est pas forcément rapide (en thermo pas de notion de vitesse) Un phénomène spontané peut être très lent

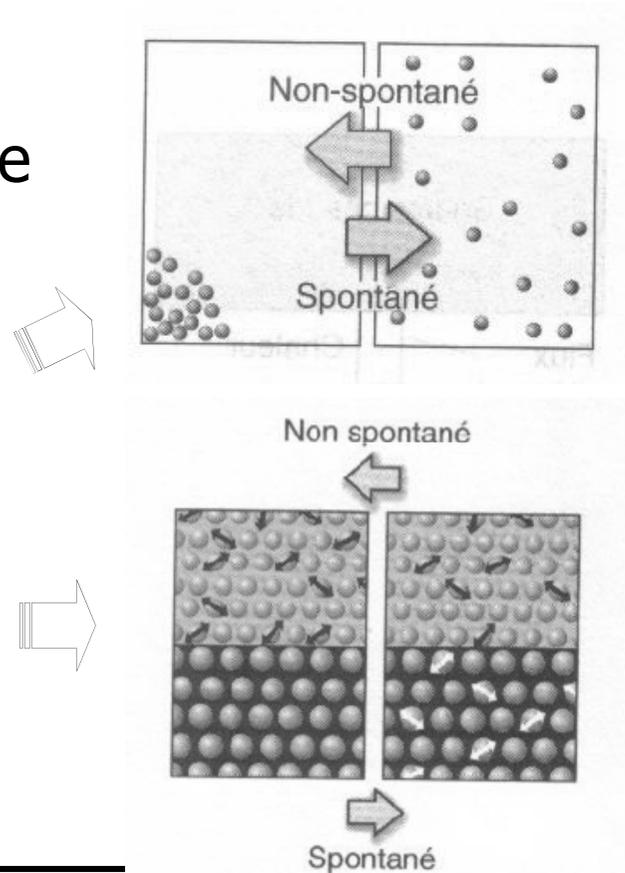
Chapitre IV – 2^{ème} principe

➤ Introduction

Une transformation **spontanée** est une transformation pour laquelle :

La matière tend à se désorganiser

L'énergie tend à se disperser



Une transformation **spontanée** est une transformation pour laquelle **le désordre total (système + extérieur) tend à augmenter**

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 1. Entropie S

En thermodynamique, il est donc nécessaire d'associer la dispersion de l'énergie et de la matière aux variations d'une fonction d'état

Entropie S : mesure du désordre ($J.K^{-1}$)
mot grec qui signifie «transformation »



Clausius (1865)

Lors d'une transformation d'un système la variation totale d'entropie est due :

aux échanges de chaleur avec l'extérieur

$$\Delta S_{ext} = -Q / T$$

Et aux variations propres d'entropie du système

$$\Delta S_{sys}$$

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 1. Entropie

Pour les **transformations réversibles** l'entropie totale (système+extérieur) ne varie pas. **L'entropie totale reste constante**

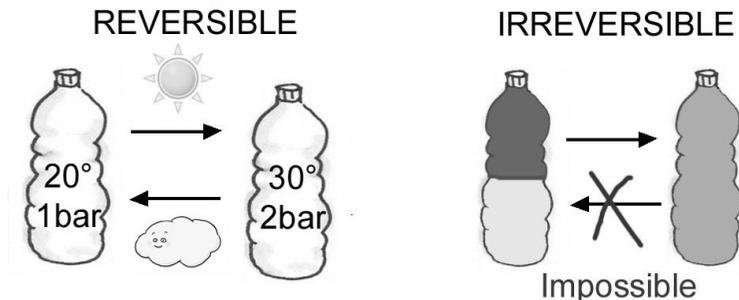
L'entropie (désordre) gagnée par le système est perdue par l'extérieur et vis-versa

$$\Delta S_{sys} = -\Delta S_{ext} = Q / T \implies \Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = 0$$

Pour les **transformations irréversibles (spontanées)**, **l'entropie totale** (système+extérieur) **augmente**. Il y a création de désordre

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} > 0$$

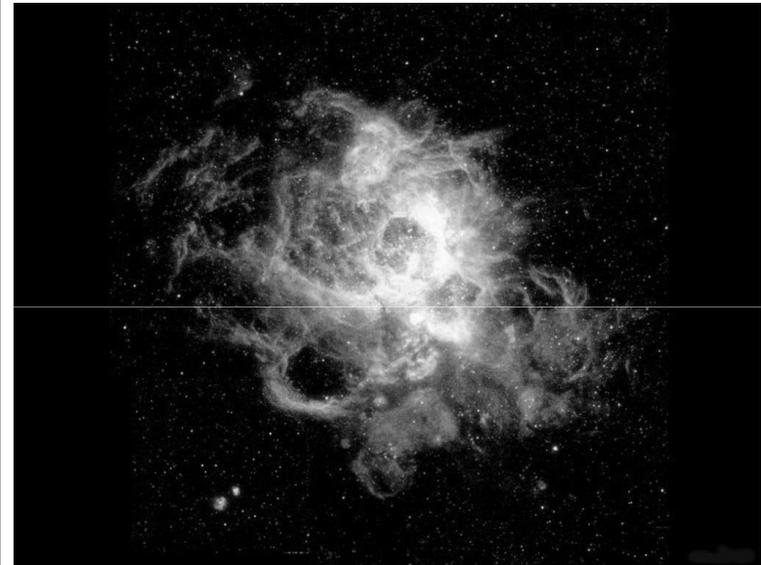
$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} - Q / T > 0$$



Chapitre IV – 2ème principe

➤ 2. Enoncé du 2^{ème} principe

L'entropie de l'univers
(système+extérieur) ou d'un
système isolé ne peut que
croître. $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$
Le désordre ne peut que
croître



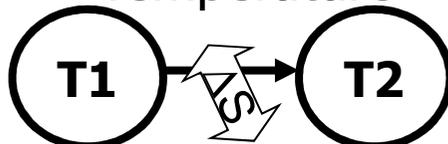
Chapitre IV – 2ème principe

➤ 3. Variation d'entropie du système pour les transformations physiques

Pour les transformations physiques qui sont **réversibles**, la variation d'entropie du système est due aux échanges de chaleurs avec l'extérieur

$$dS_{sys} = -dS_{ext} = \delta Q / T$$

Changement de Température

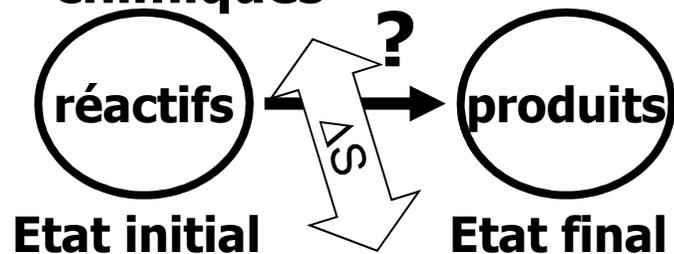

$$dS_{sys} = \frac{\delta Q}{T}$$
$$dS = \frac{nCdT}{T}$$
$$\Delta S = nC \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Changement d'état (T cste)


$$\Delta S = \frac{nL_{tr}}{T_{tr}}$$
$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 4. Variation d'entropie d'un système pour les transformations chimiques



Comment déterminer une variation d'entropie de réaction ΔS_T^o ?

En utilisant la propriété de fonction d'état de l'entropie car sa variation ne dépend que de l'état initial (réactifs) et de l'état final (produits).

Si $\Delta S > 0$ la réaction provoque une augmentation d'entropie dans le système. **Le désordre augmente dans le système.**

Si $\Delta S < 0$ la réaction provoque une diminution d'entropie dans le système. **Le désordre diminue dans le système.**

Chapitre IV – 2ème principe

- **4. Variation d'entropie d'un système pour les transformations chimiques**

Entropie absolue

Contrairement à U et H dont on peut mesurer que les variations, on peut déterminer **l'entropie absolue d'un corps** qui est une **mesure de son désordre moléculaire**

Entropie molaire standard (J.K⁻¹.mol⁻¹):

$$S_{298}^{\circ}$$

Rq 1: $S(\text{gaz}) > S(\text{liq}) > S(\text{solid})$

Rq 2: Les S° des corps simples ne sont pas nulles



3ème principe

Au zéro absolu (0K), l'entropie d'un corps parfaitement cristallin est nulle

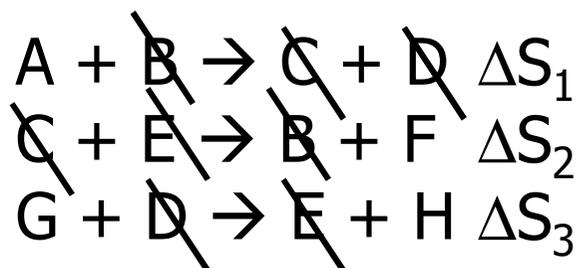
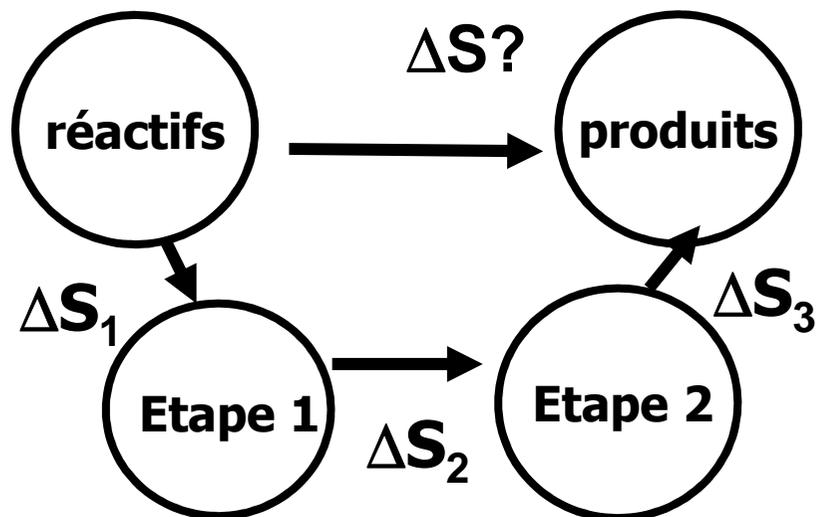
Chapitre IV – 2ème principe

➤ 4. Variation d'entropie d'un système pour les transformations chimiques

A partir des entropies absolues des réactifs et produits:

$$\Delta S_{298}^o = \sum_i \nu_i S_{298}^o(\text{produits}) - \sum_i \nu_i S_{298}^o(\text{réactifs})$$

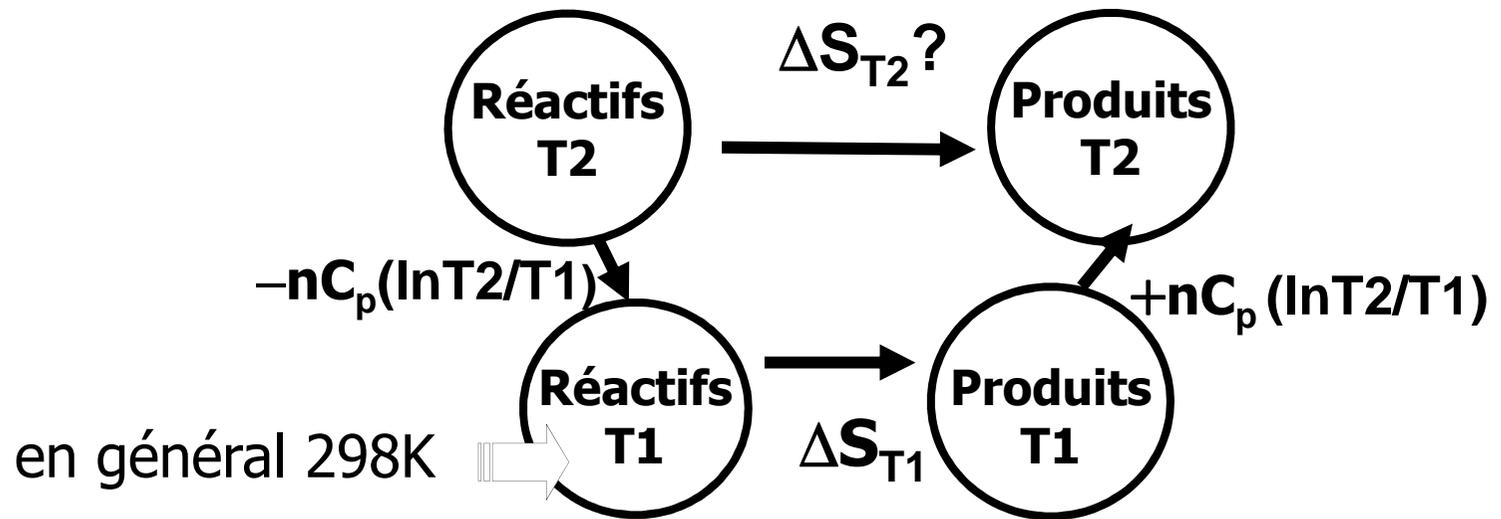
A partir d'autres réactions ayant des entropies connues



Chapitre IV – 2ème principe

➤ 4. Variation d'entropie d'un système pour les transformations chimiques

A des températures différentes:



$$\Delta S_{T_2}^o = \Delta S_{T_1}^o + \left(\sum_i \nu_i C_p(\text{produits}) - \sum_i \nu_i C_p(\text{réactifs}) \right) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 5. Spontanéité des réactions chimiques

Pour évaluer **la spontanéité d'une réaction chimique** ou d'un processus biologique, il est nécessaire de tenir compte des variations d'entropie aussi bien dans le système que dans le milieu extérieur

La variation totale d'entropie (système+extérieur) doit être positive (2^{ème} principe) pour que le processus soit spontané

Rq 1: Une réaction chimique peut avoir un $\Delta S < 0$ donc une diminution d'entropie et être spontanée. La diminution d'entropie a lieu dans le système. C'est la variation totale d'entropie (système + extérieur) qui doit être positive pour que le processus soit spontané

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 5. Spontanéité des réactions chimiques

Pour déterminer si une réaction est spontanée, il faut donc déterminer 2 variations d'entropie: celle du système et celle du milieu extérieur

Pour une réaction chimique à pression et température constante:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = \Delta S - \Delta H / T$$

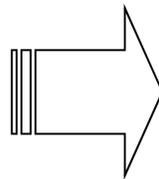
Pour qu'une réaction soit spontanée il faut :

$$\Delta S_{tot} > 0$$

$$\Delta S - \Delta H / T > 0$$

$$\Delta S > \Delta H / T$$

$$T\Delta S > \Delta H$$



$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Nouvelle fonction d'état

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 5. Spontanéité des réactions chimiques

Pour simplifier l'étude de la variation totale d'entropie, il faut introduire une nouvelle **fonction d'état**:

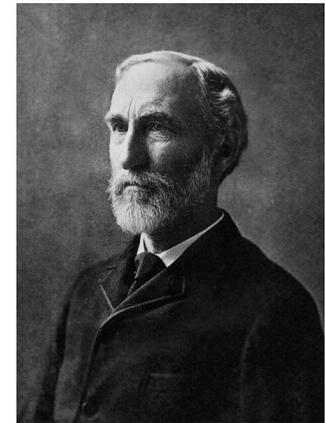
Enthalpie libre G tel que:

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

Le **signe de la variation d'enthalpie libre** va indiquer **si une transformation est spontanée**

$$\Delta G < 0$$

Rq: L'enthalpie libre a aussi pour autres noms: Énergie libre ou Énergie de Gibbs



J.W. Gibbs (1902)

Chapitre IV – 2ème principe

A pression et température constante:

- $\Delta G = 0$: aucune modification des variables du système n'a lieu (transformation **réversible**), le système est en **état d'équilibre thermodynamique**
- $\Delta G < 0$: **le système évolue spontanément** (transformation **irréversible**)
- $\Delta G > 0$: le système **ne peut plus évoluer spontanément** dans le sens considéré pour la transformation **sans apport d'énergie de l'extérieur**

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 6. La vie et le 2^{ème} principe

Tous les processus physiques et chimiques qui constituent la vie sont spontanés donc tendent vers:

Une enthalpie libre plus faible

Une entropie globale plus forte

Exemples:

Transformation de sucres et lipides en petites molécules aboutit à la dispersion de la matière dans la cellule

Formation des organes, tissus et cellules conduit à une organisation plus importante. L'entropie du système diminue mais est compensée par une augmentation plus importante de l'entropie du milieu extérieur car il y a dispersion de l'énergie originelle du soleil

Chapitre IV – 2ème principe

➤ 5. Détermination d'enthalpie libre de réaction chimique

A partir des valeurs **d'enthalpie et d'entropie** de la réaction

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

À partir des méthodes
du chap III

Calculé à partir des
entropies absolues

A partir des **enthalpies libres de formation** des réactifs
et des produits

$$\Delta G_{298}^o = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^o (\text{produits}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^o (\text{réactifs})$$

$$\Delta_f G_{298}^o = \Delta_f H_{298}^o - T\Delta_f S_{298}^o$$

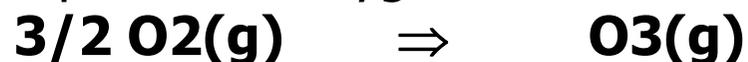
Dans les tables

Calculé à partir des
entropies absolues

Chapitre IV – 2ème principe

➤ Exemple

L'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère terrestre à partir de l'oxygène sous l'action du rayonnement ultra violet :



à pression atmosphérique et 298°K, c'est à dire dans les conditions standard,

on trouve : $\Delta G^\circ_{298} = + 164 \text{ kJ/mol}$

Cela signifie que la réaction de formation de l'ozone n'est pas spontanée et qu'elle nécessite de l'énergie venant de l'extérieur : le rayonnement ultra violet

Chapitre IV – 2ème principe

➤ Exemple

L'enthalpie ΔH de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ en eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et oxygène $\text{O}_2(\text{g})$ vaut $-108.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298K

La décomposition de l'eau oxygénée en eau est spontanée du point de vue thermodynamique?

L'énergie libre (de Gibbs) de formation, ΔG_f de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ vaut $-120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer l'énergie libre de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

Chapitre IV – 2ème principe

En utilisant **les enthalpies et les entropies de réactions on peut déterminer à partir de quelle température une réaction est spontanée**

➤ **Exemple**

A la pression atmosphérique l'eau s'évapore : la *chaleur latente* d'évaporation (ou d'ébullition) vaut : $\Delta H = + 40 \text{ kJ/mol}$

En utilisant ΔG , on peut retrouver la température d'ébullition de l'eau sachant que la variation d'entropie qui accompagne l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique vaut 107 J/K/mol .

$$\Delta G < 0; \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0; \quad \Delta H < T \cdot \Delta S, \text{ soit : } T > \Delta H / \Delta S$$

On en déduit que *l'ébullition de l'eau est spontanée pour les températures supérieures à 373°K sous la pression atmosphérique.*