

COURS DE THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE I : NOTIONS PRELIMINAIRES

CHAPITRE II : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE III : LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Pr : OUAFA TAHIRI ALAOUI

CHAPITRE I : NOTIONS PRELIMINAIRES

INTRODUCTION

Thermodynamique vient du grec " thermos " et " dynamis " qui signifient " chaleur " et " énergie ".

La thermodynamique est la science qui étudie les *échanges d'énergie* entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de **transformations de la matière**.

Elle ne s'intéresse pas aux *mécanismes réactionnels* élémentaires qui président à ces transformations, ni à la *vitesse* à laquelle les systèmes évoluent.

A quoi sert la thermo ?

Elle traite des problèmes de conservation et de conversion des différentes formes d'énergie. C'est un outil pour expliquer, contrôler et prédire le comportement de systèmes physiques. Par exemple, elle sert :

- * à définir les échanges d'énergie et de matière.
- * à prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre.
- * à prévoir les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément.

La matière : quelques définitions

- * Les états de la matière (liés à la cohésion entre les atomes ou molécules)
 - l'état gazeux
 - l'état liquide
 - l'état solide

- * Les corps (molécules toutes identiques)
 - corps simple (atomes tous identiques)
 - corps composé (atomes différents)

- * Les mélanges (molécules différentes)
 - homogènes (propriétés identiques en tout point)
 - hétérogènes.

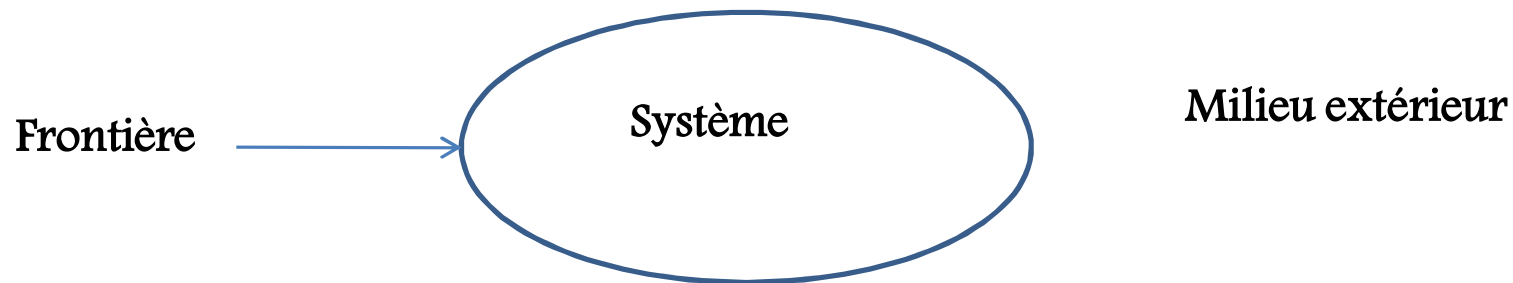
- * Les phases (molécules identiques ou différentes)
 - gazeuse
 - liquide
 - solide

I/ Grandeurs caractéristiques, état d'un système

I-1) Systèmes thermodynamiques : définitions

Le **système** : portion de l'univers qu'on choisit d'étudier. Défini par la quantité de matière qu'il contient, par l'**état** dans lequel se trouve cette matière, et par les **paramètres** qui définissent cet état.

ensemble réel ou imaginaire délimité par une surface à travers laquelle se font les échanges.



I/ Grandeurs caractéristiques, état d'un système

I-1) Systèmes thermodynamiques : définitions

Le **système** : portion de l'univers qu'on choisit d'étudier. Défini par la quantité de matière qu'il contient, par l'**état** dans lequel se trouve cette matière, et par les **paramètres** qui définissent cet état.

ensemble réel ou imaginaire délimité par une surface à travers laquelle se font les échanges.

La **phase** est une portion de système à l'intérieur de laquelle les propriétés physico-chimiques demeurent constantes : une phase est caractérisée par sa **composition** et son **état**.

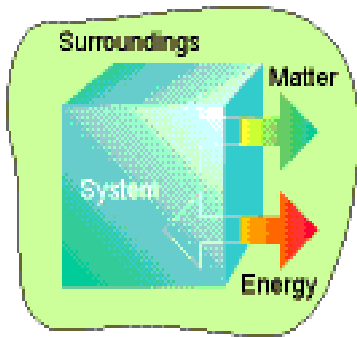
Un **constituant** = un corps

Système **homogène** : une seule phase.

Système **hétérogène** : plusieurs phases.

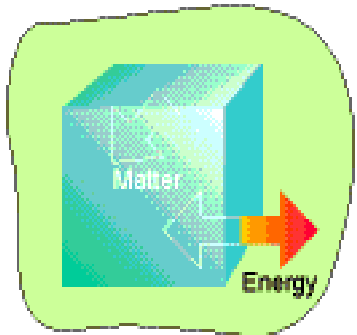
Le **milieu extérieur** est tout ce qui n'est pas le système.

Quelques définitions



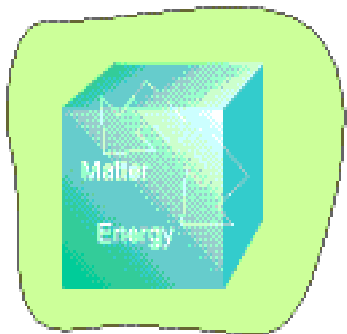
(a) Open

Systeme ouvert : échange d'énergie et de matière.



(b) Closed

Systeme fermé : contraire de systeme ouvert. Il n'échange pas de matière (mais il peut échanger de l'énergie).



(c) Isolated

Systeme isolé : n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. Il est le plus souvent fermé.

Transformation adiabatique : pas d'échange de chaleur avec l'extérieur.

Transformation isotherme : pas de changement de température.

Transformation isobare : pas de changement de pression.

Transformation isochore : pas de changement de volume.

Paroi adiabatique : imperméable à l'échange de chaleur.

Paroi diatherme : perméable à l'échange de chaleur

Etat d'équilibre : état vers lequel le système tend à aller (ou à revenir).

Variable d'état : grandeur macroscopique définissant l'état du système (P, V, T, n ...).

I-2) Etat d'un système, variables d'état et fonctions d'état

Pour définir l'état d'un système il faut être capable de préciser à chaque instant la valeur numérique de chacun des paramètres caractéristiques du système.

Ces paramètres caractéristiques sont appelés **variables d'état** :

- Les variables d'état **extensives** dépendent de la quantité de matière: **masse, volume, nombre de mole..**
- Les variables d'état **intensives** ne dépendent pas de la quantité de matière: **Pression, température, concentration , masse volumique...**

En général les variables d'état dépendent les unes des autres : on les appelle alors **fonctions d'état**.

Exemple : Si le système est un gaz parfait :

$$\mathbf{P \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$
 (équation d'état) où :

- T en **K**
- P en **Pa (SI)** ou en **bar** ou en **atm** ou en **Torr**
 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$
- V en **m³ (SI)** ou en **l**
 $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
- n en **mol**
- R en **J.K⁻¹.mol⁻¹** ou **l.atm.K⁻¹.mol⁻¹**
 $R = 8,31451 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,20578 \times 10^{-2} \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice :

Quelle est la valeur de la constante des gaz parfait pour une mole de gaz parfait pris dans les conditions normales de température et de pression ?

Donner le résultat en $\text{l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\text{cal. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\text{l.torr. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice :

1- Un gaz occupe un volume de 2 litres sous 720mmHg à 25°C. Quel volume occupera t-il à 0°C et sous 1atm (on suppose que le gaz est parfait).

2- La masse volumique de l'air dans les conditions normales de température et de pression : (T=0°C et P= 1,013 10⁵ Pa) est 1,293g/l

Calculer la masse volumique de l'air à 25°C et sous la pression de 1 bar.

Pression partielle

La **pression partielle** d'un gaz parfait i dans un mélange de gaz parfaits de pression totale est définie comme la pression qui serait exercée par les molécules du gaz i si ce gaz occupait seul tout le volume offert au mélange, à la température de celui-ci. Elle correspond donc à la contribution de ce gaz i à la pression totale du mélange.

$$P_i = x_i \cdot P_T$$

la **fraction molaire** du constituant considéré dans le mélange :

$$x_i = n_i/n_{\text{tot}}$$

Exercice :

Un mélange gazeux de 50g d'oxygène et de 50g de méthane est porté dans une enceinte sous une pression de 600mmHg à 20°C

- 1- Quelles sont les fractions molaires des différents gaz dans le mélange ?
- 2- Quelles sont les pressions partielles de chacun de composés ?
- 3 – Quelle est la masse volumique du mélange à 20°C sous la pression de 600mmHg?

Equation d'état d'un gaz réel ou de van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

où :

V est le volume du gaz (en m^3),

T sa température (en K),

R la constante des gaz parfaits,

n la quantité de matière de gaz (en mol),

a et b deux constantes positives, appelées constantes ajustables,

$a = 2,17 \text{ atm L}^2/\text{mol}^2$, $b = 4,18 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol}$

P la pression (en Pa).

I-3) Evolution des systèmes thermodynamiques

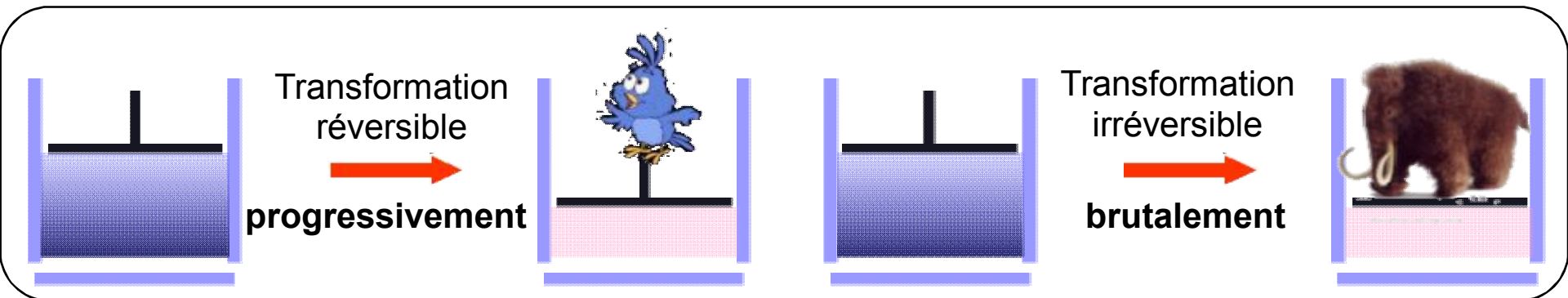
I-3-1) Cas d'un système isolé

- s'il est à l'équilibre rien ne se passe.
- s'il n'est pas à l'équilibre, il va évoluer **spontanément** vers un état d'équilibre selon un **processus naturel irréversible**.

I-3-2) Cas d'un système fermé

S'il échange de l'énergie, il faut envisager deux possibilités :

- le système évolue *spontanément selon un processus naturel irréversible* jusqu'à un nouvel état d'équilibre stable.
- le système évolue *infiniment lentement selon une transformation quasi-statique*, dans un processus *réversible*.



L'énergie qui s'échange au cours de la transformation des systèmes fermés peut être sous deux formes :

- **l'énergie calorifique** : celle qui fait intervenir la chaleur;
- **l'énergie mécanique** : prise au sens large, incluant toutes les autres formes d'énergie connues

I-4) Chaleur et travail

I-4-1) Energie calorifique

Liée aux notions de **chaleur perçue** et de **température**.
Généralement, l'échange de chaleur est la conséquence d'une différence de température (des corps chauds vers les corps froids).

On admet que la quantité de chaleur reçue par un corps à **pression constante** se traduisant par une variation de température dT est de la forme :

$$dQ = m \cdot c \cdot dT \quad (\text{si } c \text{ en } J.K^{-1}.g^{-1})$$

$$dQ = n \cdot c \cdot dT \quad (\text{si } c \text{ en } J.K^{-1}.mol^{-1})$$

avec m la masse du corps (n nombre de mole)

c chaleur massique (caractéristique du corps)

Ex : mélange eau chaude – eau froide.

convention de signe pour les échanges d'énergie :

- ce qui entre dans le système : positif
- ce qui sort du système : négatif

* Si le système absorbe de l'énergie thermique ($Q > 0$), la transformation est **endothermique**.

• Si le système fournit de la chaleur ($Q < 0$), la transformation est **exothermique**.

Quand il y a changement d'état, la quantité de chaleur reçue par un système s'écrit :

$$Q = m \cdot L$$

où L est la chaleur latente massique de changement d'état.

Les chaleurs latentes de fusion L_f ou ΔH_f (transition solide à liquide), de vaporisation L_v ou ΔH_v (transition liquide à vapeur) et de sublimation L_s ou ΔH_s (transition solide à gaz) sont positives c'est à dire qu'il faut fournir de la chaleur pour faire fondre un solide, vaporiser un liquide ou sublimer un solide.

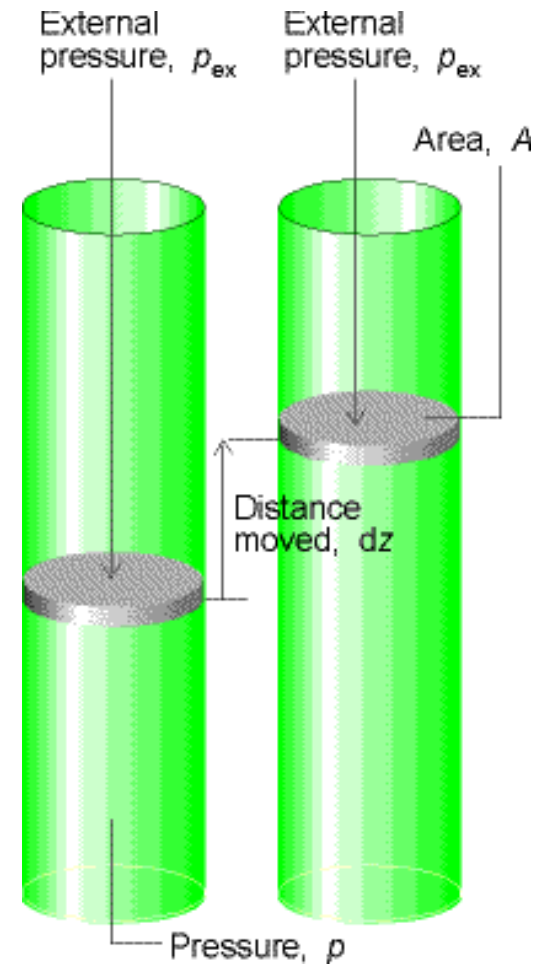
Les chaleurs latentes de solidification, de condensation à l'état liquide et de condensation à l'état solide sont respectivement opposées à celles de fusion, de vaporisation et de sublimation.

I-4-2) Travail mécanique

Exemple du gaz dans un piston.

Travail (énergie) = force x déplacement :

$$dW = - P_{\text{ext}} \cdot dV \quad (\text{travail reçu})$$



Cas particuliers :

si la pression extérieure reste constante pendant la transformation:

$$W = - P_{\text{ext}} \cdot (V_B - V_A)$$

si la transformation est réversible : $T = \text{constante}$ et $P = P_{\text{ext}}$ à tout instant.

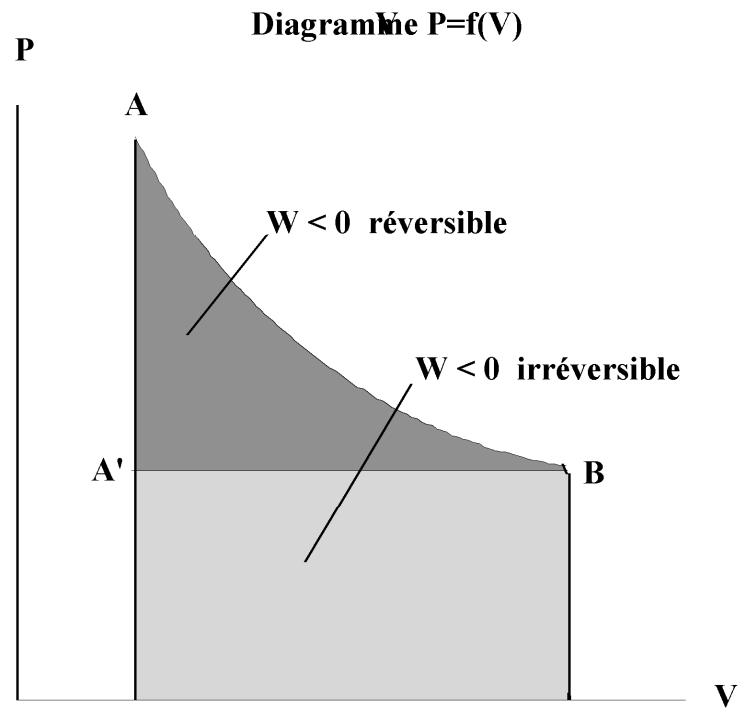
Pour une mole de gaz parfait :

$$dW = - P \cdot dV = -RT dV/V \Rightarrow W = RT \ln (V_A/V_B)$$

Conséquence :

Le travail n'est pas une fonction d'état : le travail reçu par le système ne dépend pas seulement de l'état initial A et de l'état final B, mais aussi du chemin suivi lors du processus.

Détente réversible ou irréversible, diagramme de Clapeyron



CHAPITRE II : LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

II- 1) Enoncé du premier principe

Dans tout processus faisant passer un système d'un état d'équilibre initial A à un état d'équilibre final B, la somme des quantités de chaleur et de travail reçues par le système ne dépend pas du chemin suivi pour faire la transformation, mais seulement de l'état initial et de l'état final.

Attention : Chaleur et travail ne sont pas des fonctions d'état. C'est leur somme qui est une fonction d'état (ΔU)

Conséquences :

- Le premier principe de la thermodynamique affirme le caractère *indestructible* de l'énergie : lors de processus faisant évoluer les systèmes, les différentes formes d'énergie sont susceptibles de se transformer les unes dans les autres comme le travail en chaleur et réciproquement, par exemple.

- dans un cycle, quand état initial = état final, la somme $W + Q = 0$

II-2) Energie interne U

L'application du premier principe, nous dit que :

$$(W + Q) = \text{constante}$$

La somme $(W + Q)$ pour une transformation quelconque d'un système fermé a toujours la même valeur quelque soit le chemin suivi; il s'agit donc de la variation d'une **fonction d'état** du système.

Cette fonction d'état s'appelle **énergie interne** et se note **U**.

$$(W + Q) = (U_B - U_A) = \Delta U$$

Remarques :

- On ne peut connaître la valeur absolue de l'énergie interne mais on peut seulement en mesurer les variations.

- La fonction U étant une fonction d'état, sa différentielle est une différentielle totale exacte qui peut s'écrire, d'après ce qui précède :

$$dU = dW + dQ$$

- la connaissance de l'état d'un système fixe de façon univoque l'énergie interne, mais la seule connaissance de l'énergie interne d'un système ne suffit pas à caractériser son état..

II-2-1) Cas particuliers

1) si le système subit un *cycle* de transformation *fermé*, la variation d'énergie interne est *nulle*,

2) si le système est *isolé*, il ne peut y avoir d'échange avec l'extérieur (ni travail, ni chaleur) et la variation d'énergie interne est *nulle*,

3) si la transformation est effectuée à température constante, la variation d'énergie interne est *nulle*, (loi de joule).

4) si la transformation est effectuée à *volume constant*, $dV = 0$ et $dW = 0$, on a alors :
 $dU = dQ$ et par conséquent

$$\Delta U = (U_B - U_A) = Q_V = \int m C_V \cdot dT$$

Remarque: comme U est une fonction d'état, cette relation est toujours applicable.

5) si la transformation est *réversible*, seul cas où $P = P_{\text{ext}}$ constamment, on a :
 $dW = - P \cdot dV$ et $dU = dQ - P \cdot dV$

II-3) Transformations à pression constante : l'enthalpie H

La plupart des réactions chimiques se font à pression constante, la pression atmosphérique. Dans ces conditions, si Q_p est la chaleur échangée lors de la transformation à pression constante, on peut écrire :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q_p = -P.(V_2 - V_1) + Q_p = Q_p - P.\Delta V$$

d'où l'on tire :

$$Q_p = \Delta U + P.\Delta V = (U_2 + P.V_2) - (U_1 + P.V_1)$$

La chaleur échangée à pression constante se comporte comme la variation d'une fonction d'état, combinaison linéaire des fonctions d'état énergie interne, volume et pression. Cette nouvelle fonction d'état s'appelle *enthalpie* et se note **H** :

$$H = U + P.V$$

Avec $\Delta H = Q_p = \int m C_p . dT$

Remarques :

- La fonction enthalpie ne peut être déterminée en valeur absolue, on ne peut mesurer que des variations au cours des transformations.
- La fonction enthalpie est particulièrement importante en chimie du fait que la majorité des réactions chimiques ont lieu sous la pression atmosphérique; les valeurs numériques des variations d'enthalpie des principales substances sont dans les tables.
- Pour les transformations à température constante, la variation d'enthalpie est nulle (loi de joule).
- La relation $\Delta H = \int m C_p \cdot dT$ est toujours applicable.

Exercice :

Lors d'une détente irréversible d'un gaz contre une pression constante égale à 2 atm, une quantité de chaleur égale à 1231 Joule est transféré du milieu extérieur au système. Le volume du gaz passe de 2,5 litres à 10 litres. Calculer:

1- Le travail W échangé avec le milieu extérieur

2- La variation d'énergie interne ΔU

3- la variation d'enthalpie ΔH

on donne $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

II-4) Capacités calorifiques à pression constante et à volume constant

La capacité calorifique d'une substance est le rapport de la quantité de chaleur échangée par la variation de température qu'elle provoque :

Considérons une mole de gaz parfait évoluant de A à B selon un processus à pression constante. On a alors :

$$dU = dQ_p + dW = C_p \cdot dT - P \cdot dV$$

Or l'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit, pour une mole : $P \cdot V = R \cdot T$, d'où :

$$P \cdot dV + V \cdot dP = R \cdot dT$$

et comme $dP = 0$ (processus à pression constante) :

$$P \cdot dV = R \cdot dT - - dW$$

$$D'où $dU = C_v \cdot dT = - R \cdot dT + C_p \cdot dT$$$

d'où l'on déduit la *relation de Mayer* :

$$C_p - C_v = R$$

III/ Les applications du premier principe

III-1) Calculs de chaleurs de réactions

A partir des relations mathématiques, on peut calculer les énergies mises en jeu au cours de

- Transformations isothermes et adiabatiques d'un gaz parfait
- Chaleur de réaction à volume constant Q_V (transformations isochores)
- Chaleur de réaction à pression constante Q_P (transformations isobares)

III-2) Etat standard

Pour tout corps pur, **l'état standard** est l'état physique le plus stable (du point de vue thermodynamique) dans lequel il se trouve à la pression atmosphérique et à la température T choisie arbitrairement, généralement 298 K.

L'enthalpie standard d'un corps pur se note ΔH°_T et se trouve dans les tables thermodynamiques.

Les ΔH° pour les corps simples sont nulles

III-3) Enthalpie de formation

Par définition on appelle « enthalpie standard de formation d'un composé », notée $\Delta_f H^\circ$, la variation d'enthalpie qui accompagne sa formation à partir **des corps simples dans l'état standard**.

Substances	$\Delta_f H^\circ$
H ₂ O ()	- 285,58
Ag ₂ O (s)	- 30,56
méthane (g)	- 74,78
H ₂ O (g)	- 241,6
CuO (s)	-160,93
éthane (g)	- 84,60
HCl (g)	- 92,21
FeO (s)	- 268,77
H ₂ S (g)	- 20,14
HBr (g)	- 36,20
Fe ₂ O ₃ (s)	- 821,37
CO (g)	- 110,44
CO ₂ (g)	- 393,13

III-5) Loi de Hess : détermination indirecte des chaleurs de réaction

D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on peut écrire (loi de Hess), pour une réaction :



On a

$$\Delta H_{\text{réaction}} = (c \Delta_f H^\circ (C) + d \Delta_f H^\circ (D)) - (a \Delta_f H^\circ (A) + b \Delta_f H^\circ (B))$$

Exercice :

Calculer la chaleur de combustion $\Delta H^{\circ}_r, 298\text{K}$ de l'acide oxalique solide ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}$) à 25°C et la pression atmosphérique, en utilisant les enthalpies molaires standards de formation.

Sachant que :

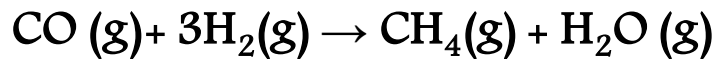
$$\Delta h_{\text{f}, 298}^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{s}) = -1822,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_{\text{f}, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

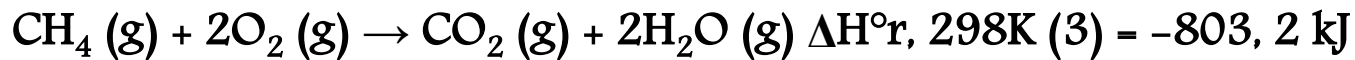
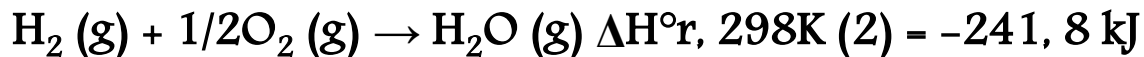
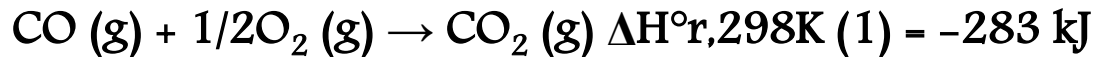
Exercice :

Calculer l'enthalpie standard $\Delta H^{\circ}_r, 298K$ de la réaction suivante :



- a) En déduire la valeur de l'énergie interne $\Delta U^{\circ}_r, 298K$ de la même réaction.
- b) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique?

On donne les enthalpies standards des réactions de combustion $\Delta H^{\circ}_r, 298K$ de CO, de H_2 et de CH_4 :

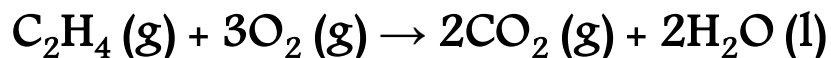


III-4) Energie de liaison

Par définition on appelle « énergie de liaison », notée ΔH_{X-Y} , la variation d'enthalpie qui accompagne la formation d'une liaison dans une **molécule gazeuse à partir des atomes dans l'état gazeux**.

Exercice

La combustion d'une mole d'éthylène dans les conditions standards suivant l'équation fournit au milieu extérieur $1387,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



En utilisant les enthalpies molaires standards de formation et les énergies des liaisons ainsi que l'enthalpie de sublimation du carbone $\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$

$\Delta h^{\circ}\text{sub} (\text{C}, \text{s}) = 171,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta h^{\circ},298 (\text{CO}_2, \text{g}) = -393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta h^{\circ},298 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -284,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer l'enthalpie molaire standard de formation de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$.

2. Calculer l'énergie de liaison C = C dans $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

Liaison	H-H	C-H	C-C
$\Delta h^{\circ}298$ (liaison) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	- 434,7	- 413,8	- 263,3

III-6) Relation entre Q_p et Q_v

Imaginons une réaction chimique entre gaz parfaits à température constante T .

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot R \cdot T$$

où Δn représente la variation du nombre de moles gazeuses entre l'état initial et l'état final.

III-7) Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures à pression constante

La variation d'enthalpie standard d'une réaction à la température T se déduit de la variation d'enthalpie standard à 298°K :

(loi de Kirchhoff)
$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^T \left[\sum C_p(\text{Produits}) - \sum C_p(\text{Réactifs}) \right] \cdot dT$$

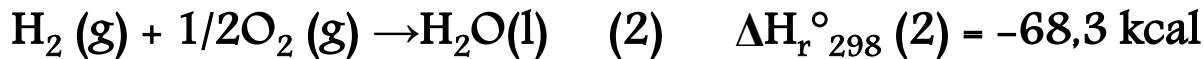
$\Delta H < 0$ Réaction exothermique

$\Delta H > 0$ Réaction endothermique

Exercice :

L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et sous une atmosphère est égale à -212,8 kcal.

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes :



a) Calculer l'enthalpie molaire standard de formation du méthane gazeux $\Delta h^{\circ f, 298} (\text{CH}_4, \text{g})$.

b) Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane sous une atmosphère et à la température de 1273 K, en utilisant la loi de Kirchhoff.

On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants :

$$C_p (\text{CH}_4, \text{g}) = 13,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad C_p (\text{O}_2, \text{g}) = 7,6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{CO}_2, \text{g}) = 11,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 9,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est : $\Delta h^{\circ \text{vap}}, 373(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$

III-8) Conclusions

- le premier principe permet de calculer les chaleurs de réaction, il ne peut pas prévoir seul le sens d'évolution d'un système :

- ce n'est pas parce qu'une réaction est exothermique qu'elle se produit à coup sûr.

- une réaction endothermique peut avoir lieu spontanément.

Ex : dissolution sel-calcaire

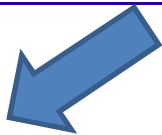
C'est le **deuxième principe de la thermodynamique** qui permet de prévoir le sens d'évolution spontanée des systèmes, mettant en évidence le caractère particulier de la grandeur extensive liée à l'énergie calorifique et qui s'appelle **l'entropie**.

CHAPITRE III : LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I/ Entropie

Toute forme d'énergie peut être mise sous la forme d'un produit de deux facteurs : un facteur intensif et un facteur extensif.

	Energie mécanique	Energie électrique	Energie potentielle	Energie calorifique
Facteur intensif	Pression P	Tension électrique (E)	g h, potentiel de Newton	Température T
Facteur extensif	Volume V	Charge Q	Masse M	?



Pour le travail, la pression est le facteur intensif, et le volume est le facteur extensif.

Et on écrit, pour une transformation réversible : $dW_{rev} = - P \cdot dV$

où dV représente une variation infinitésimale du facteur extensif V , le volume, fonction d'état;

Les échanges d'énergie se font tjrs de l'état de forte tension à l'état de faible tension.
Par contre, le sens des échanges d'énergie ne dépend pas de la valeur du facteur extensif.

On « invente » un facteur extensif pour la température T. Ce sera S, l'entropie.

Var° de l'énergie (produit des 2)	$P \cdot dV$	$E \cdot dQ$	$M.g \cdot dh$	$T \cdot dS$
---------------------------------------	--------------	--------------	----------------	--------------

$$\delta Q = T dS$$

Pour l'énergie calorifique, le facteur intensif est la température puisque c'est la différence de température qui impose le sens des échanges de chaleur. Mais, quel est la nature du facteur extensif de cette forme d'énergie, liée à la quantité de matière ?

Par analogie avec l'énergie mécanique, on écrit :

$$dQ_{\text{rev}} = T \cdot dS$$

où **dS**, par analogie, est la variation infinitésimale du facteur extensif **S**, fonction d'état, que l'on appelle **entropie**, lors d'une transformation **réversible** du système.

Remarque : la variation d'entropie doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de manière réversible, ΔS ne dépendant pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et de l'état final (Fonction d'état). Cependant il faut encore préciser que :

$\Delta S = \int dQ / T$ n'est valable que pour une transformation réversible.

II/ Enoncé du deuxième principe

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter; elle augmente jusqu'à une valeur maximum qui correspond à un état d'équilibre stable du système (état dans lequel le système n'est plus susceptible d'évoluer sans l'intervention du milieu extérieur).

III) Entropie et désordre moléculaire

Supposons que l'on jette un cristal de chlorure de sodium dans de l'eau pure : on observe sa dissolution.

On passe donc spontanément d'un système où la matière est très ordonnée à un système où elle est très désordonnée.

Lors de la dissolution d'un cristal parfait de chlorure de sodium dans de l'eau pure, **processus naturel et spontané** au sens thermodynamique, l'entropie du système augmente en même temps que le désordre moléculaire : **l'entropie est donc une mesure du désordre moléculaire.**

Justifier les valeurs indiquées dans le tableau:

Composé	H ₂ O (s)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)
S° (J/K.mol)	40,96	69,81	188,1

Cette dernière conséquence est importante : l'entropie peut se définir de manière absolue, contrairement aux autres fonctions d'état telles que l'énergie interne ou l'enthalpie dont on ne peut connaître que les variations.

IV) Calculs d'entropie

IV-1) Entropie des corps purs

si le corps pur est un liquide dans les conditions standard, le calcul de son entropie fait intervenir : l'entropie du solide depuis 0°K jusqu'à la température de fusion T_f avec éventuellement une transformation allotropique, l'entropie de fusion à la température T_f , la variation d'entropie du liquide depuis T_f jusqu'à 298°K :

$$S^{\circ}_{298} = \int_0^{T_f} C_P \cdot \frac{dT}{T} + \frac{H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{298} C'_P \cdot \frac{dT}{T}$$

Exercice

Calculer la variation d'entropie standard ΔS° correspondant au passage d'une mole d'iode solide à 289 K° à l'état de vapeur à 457K°

Données:

$$T_{\text{fusion}} = 387\text{K}^\circ$$

$$T_{\text{vaporisation}} = 457\text{K}^\circ$$

$$\Delta H^\circ_{\text{fusion } 387\text{K}^\circ} (\text{I}_2, \text{s}) = 15633 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vaporisation } 457\text{K}^\circ} (\text{I}_2, \text{l}) = 25498 \text{ J/mol}$$

$$c_p (\text{I}_2, \text{s}) = 54,6 \text{ J/K.mol}$$

$$c_p (\text{I}_2, \text{l}) = 81,5 \text{ J/K.mol}$$

IV-2) Entropies des réactions chimiques

Comme pour la fonction enthalpie, on utilise le fait que l'entropie est une fonction d'état, ce qui permet d'écrire :

Pour une réaction quelconque :



On a:

$$\Delta S^\circ_{T \text{ réaction}} = \mathbf{(c S^\circ_T \text{ de C} + d S^\circ_T \text{ de D}) - (a S^\circ_T \text{ de A} + b S^\circ_T \text{ de B})}$$

Exercice :

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C accompagnant la réaction de dissociation de CaCO_3 (s) selon le schéma réactionnel suivant :



On donne :

$$S^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{g}) = 51,1 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ_{298}(\text{CaO}, \text{s}) = 9,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ_{298}(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 22,2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

V) Enthalpie libre

Le deuxième principe de la thermodynamique permet de *prévoir le sens* de l'évolution des systèmes isolés.

Mais les systèmes chimiques sont rarement isolés, ils sont le plus souvent *fermés* : ils échangent de l'énergie avec l'extérieur, en général à température et pression constantes.

Quels vont être leur sens d'évolution et leur condition d'équilibre ?

V-1) Enthalpie libre G

A température et pression constantes, deux forces motrices gouvernent l'évolution du système fermé: d'une part une force tendant vers l'enthalpie minimale, d'autre part une force tendant vers l'entropie maximale. La fonction enthalpie libre représente simultanément ces deux tendances :

$$dG = dH - T.dS$$

Avec **dG** variation infinitésimale d'une fonction d'état G

$$\text{Et : } \int dG = \Delta G = \Delta H - T. \Delta S \text{ à T et P constantes}$$

Le critère d'évolution lié à cette fonction d'état G pour une transformation effectuée à température et pression constantes devient :

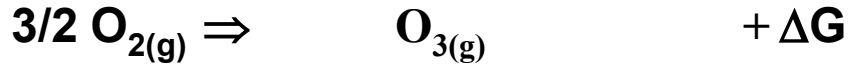
- pour une transformation **réversible** : $\Delta G = 0$: aucune modification des variables du système n'a lieu, le système est en **état d'équilibre thermodynamique**;

-pour une transformation **irréversible spontanée**, $\Delta G < 0$, le système peut évoluer **spontanément**;

-- pour le cas où $\Delta G > 0$, le système ne peut plus évoluer spontanément dans le sens considéré pour la transformation sans apport d'énergie de l'extérieur.

Exemples :

1) 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.

2) l'eau se forme à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux selon :



dans les conditions standard on trouve : $\Delta G^\circ_{298} = - 229 \text{ kJ/mol}$, ce qui signifie que cette réaction peut se produire spontanément sans apport d'énergie de l'extérieur et en fournissant une importante quantité d'énergie; en réalité sa *vitesse* est *infiniment lente* **dans les conditions standard et apparemment rien ne se passe : il s'agit d'un faux équilibre.**

3) A la pression atmosphérique l'eau s'évapore : la *chaleur latente* d'évaporation (ou d'ébullition) vaut :

$$\Delta H = + 40 \text{ kJ/mol}$$

Comme la transformation s'accompagne d'une augmentation du désordre moléculaire, la variation d'entropie correspondante est positive et dans ce cas, ΔH et ΔS sont de même signe aux températures voisines du point d'ébullition sous la pression atmosphérique.

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/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.

Remarque :

Pour une température inférieure à 373°K, l'eau liquide peut être en équilibre avec sa vapeur, mais pour une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Cette pression d'équilibre est appelée *pression de vapeur saturante* à la température considérée.

Enthalpie libre de formation

On peut calculer $\Delta_r G$ (enthalpie libre de réaction) à partir des $\Delta_f G$ (enthalpies libres de réaction).

Pour cela, on utilise la loi de Hess :

$$\Delta_r G = \sum_{\text{produits}} \Delta_f G - \sum_{\text{réactifs}} \Delta_f G$$

Dans les conditions standards :

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{produits}} \Delta_f G^0 - \sum_{\text{réactifs}} \Delta_f G^0$$

1. Calculer l'enthalpie libre standard à 25°C (ΔG°) de la réaction suivante :



Sachant que :

$$S^\circ_{298} (\text{NO, g}) = 50,34 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; S^\circ_{298} (\text{N}_2, \text{g}) = 45,77 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (\text{O}_2, \text{g}) = 49,00 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} ; \Delta h_{f^\circ,298} (\text{NO, g}) = 21,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Exercice :

Déterminer le travail mis en jeu par 2 litres de gaz parfait maintenus à 25°C sous la pression de 5 atmosphères (état 1) qui se détend de façon isotherme pour occuper un volume de 10 litres (état 2)

a) de façon réversible.

b) de façon irréversible.

A la même température le gaz est ramené de l'état 2 à l'état 1.
Déterminer le travail mis en jeu lorsque la compression s'effectue

c) de façon réversible.

d) de façon irréversible.