

Cour 5 : la thermodynamique

Introduction :

La thermodynamique chimique est une partie de la chimie qui s'intéresse à l'étude des échanges d'énergie qui accompagnent les changements d'état et les réactions chimiques, elle permet d'évaluer l'énergie échangée et prévoir l'évolution des systèmes étudiés.

Elle est basée sur l'étude des propriétés macroscopiques de la matière telle que la pression, la température, le volume ... etc.

La thermodynamique repose sur deux notions, l'énergie et l'entropie introduites à l'aide des principes qui sont des affirmations déduites de l'expérience.

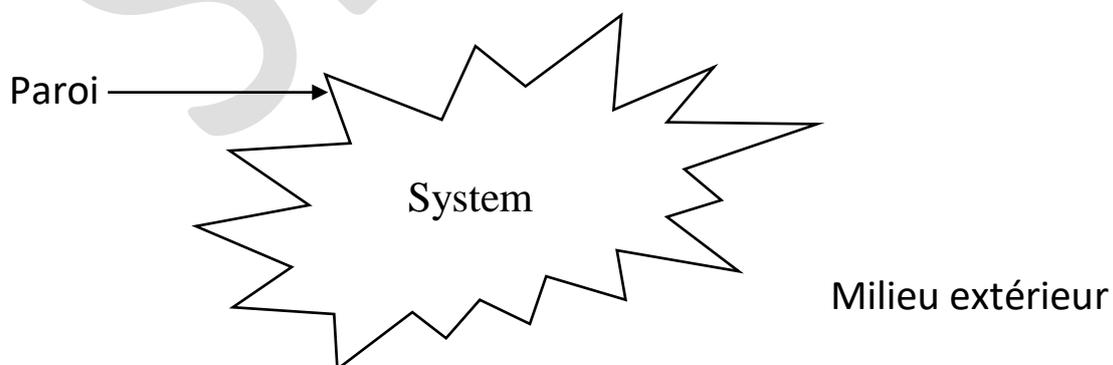
Le premier principe : étudie les transferts d'énergie, sous forme de chaleur (Q) et de travail (W) entre le système étudié et le milieu extérieur.

Le deuxième principe : prévoit le sens de l'évolution des processus chimiques

Le troisième principe l'entropie des éléments et des composés purs à l'état de cristaux parfaits est nul à zéro absolu (0°K)

I. Définition

- 1. Système :** on appelle système une partie de l'espace soumise à des études théoriques ou expérimentales .



La paroi peut être réelle (perméable, semi perméable ou imperméable) comme elle peut être fictive .

Un système peut être :

Ouvert : lorsqu'il échange avec le milieu extérieur de l'énergie et de la matière.

Fermé : lorsqu'il échange avec le milieu extérieur de l'énergie.

Isolé : lorsqu'il échange avec le milieu extérieur ni de l'énergie ni de la matière.

2. Grandeur d'état : c'est une grandeur physique directement mesurable ou pas et décrivant le système.

Etat d'un système : représente l'ensemble des valeurs des grandeurs d'état d'un système à un moment donné.

Grandeurs intensive : c'est une grandeur ne dépendant pas de la quantité de la matière.

Exemple : pression, température, composition chimique.

Grandeurs extensive : c'est une grandeur qui dépendant pas de la quantité de la matière.

Exemple : nombre de mole, masse, volume.

3. Fonction d'état : le nombre de grandeurs qui caractérisent un système est généralement assez grand, il n'est pas nécessaire de les déterminer tous car elles sont liées.

Par exemple l'équation fondamentale des gaz parfaits $PV = nRT$ correspond à une fonction d'état de n moles.

Pour définir l'état de n moles de gaz parfait il suffit de connaître deux grandeurs parmi les trois (P,V,T) et déduire le troisième

4. Propriétés mathématiques des fonctions d'état :

*Lors d'une transformation infiniment petite la variation d'une fonction d'état est une différentielle totale exacte.

Si $f(x,y)$ représente une fonction d'état .

$$dF = \left(\frac{dF}{dx}\right)_y dx + \left(\frac{dF}{dy}\right)_x dy = Adx + Bdy$$

exemple : l'enthalpie libre $G(P,T)$ est une fonction d'état et $dG = VdP - SdT$

*La valeur de l'intégrale dépend uniquement de l'état initial et de l'état final.

$$\int_{\text{etat 1}}^{\text{etat 2}} dF(x, y) = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1)$$

*Lorsque le système étudié décrit un cycle $\int_{\text{etat 1}}^{\text{etat 2}} dF(x, y) = 0$

5. La transformation :

Une transformation est le passage d'un système d'un état 1 appelé état initial à un état 2 appelé état final.

- **Transformation isochore :** c'est une transformation qui s'effectue à volume constant.
- **Transformation isobare :** c'est une transformation qui s'effectue à pression constante.
- **Transformation isotherme :** c'est une transformation qui s'effectue à température constante.

6. Etat d'équilibre :

Un système est dit en équilibre thermodynamique lorsque les variables d'état qui le caractérise sont les mêmes en tout point du système et restent fixes au cours du temps .

Réversibilité thermodynamique :

Une transformation est inversible si elle peut être réalisée dans les deux sens.

Exemple

- a. Le chauffage d'un corps et son refroidissement.
- b. La compression d'un gaz et sa décompression.

- **Transformation réversible**

C'est une transformation au cours de laquelle le système passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre par l'intermédiaire d'une succession d'états d'équilibres.

- **Transformation irréversible**

C'est une transformation brusque, non contrôlée (spontanée, naturelle).

II. Echanges d'énergie : Chaleur, travail :

L'énergie peut se manifester sous plusieurs formes :

Mécanique, calorifique, nucléaire, rayonnante...etc.

Notre étude fait intervenir que l'énergie calorifique (Q) et l'énergie mécanique (W).

Unités de l'énergie

W : quantité de travail (énergie mécanique)

Q : quantité de chaleur (énergie calorifique)

Dans le système MKSA (SI) l'énergie s'exprime en joule (J).

Dans le système CGS l'énergie s'exprime en erg.

L'énergie peut aussi s'exprimer en calorie (cal) ($1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$, $1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$)

Convention de signe

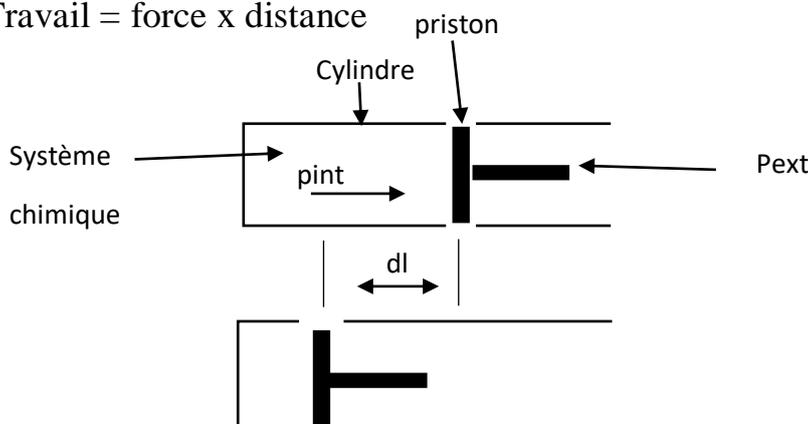
Si le système reçoit de l'énergie, elle est prise positive (+).

Si le système dégage de l'énergie, elle est prise négative (-).

1. Notion de travail W :

Energie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force :

Travail = force x distance



Le piston de surface S , se déplace sur une distance dl sous l'action de la force F (Force = Pression \times surface). Alors le travail échangé est :

$$|\delta W| = |F \cdot dl| = |P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dl| = |P_{\text{ext}} \cdot dV|$$

- Si le système gagne ou reçoit de l'énergie mécanique (force des pressions extérieures) \leftrightarrow dv diminue : $W \nearrow \Rightarrow \delta W > 0 \leftrightarrow \delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dv$
- Si le système perd ou cède de l'énergie mécanique (force des pressions intérieures) \leftrightarrow dv augmente : $W \searrow \Rightarrow \delta W < 0 \leftrightarrow \delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dv$

Finalement le travail d'une transformation finie passant d'un état 1 à un état 2 est

donné par la relation suivante :
$$W = \int_{v_1}^{v_2} -P_{\text{ext}} \cdot dv$$

***Travail d'une transformation réversible :**

Si le système passe lentement d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre par l'intermédiaire d'une succession d'états d'équilibres, la transformation est réversible. On aura alors en tout point du système la pression intérieure du gaz qui est égale à la pression extérieure : $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$

Pour un gaz supposé parfait on a : $PV = nRT \Rightarrow P_{\text{int}} V = nRT \Rightarrow P_{\text{int}} = n \frac{RT}{V}$

$$W_{\text{rev}} = \int_{v_1}^{v_2} -n \frac{RT}{V} dv = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$W_{\text{rev}1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

***travail d'une transformation irréversible (spontanée) :** par contre si on déplace le piston brusquement la pression intérieure varie rapidement, elle n'est pas la même en tout point du système durant cette transformation qui est alors une transformation irréversible.

Alors : $P_{\text{int}} \neq P_{\text{ext}} \rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = P_2 = \text{constante}$

Le travail dans ce cas est : $W_{\text{irrev}} = \int_{v_1}^{v_2} -P_2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$

2. Notion de chaleur Q :

*La chaleur Q (énergie calorifique ou thermique), échangée est l'énergie en mouvement dont l'écoulement se fait d'un milieu chaud vers un milieu froid.

*La chaleur reçue par un système (>0) peut provoquer une variation de sa température.

Relation de proportionnalité entre la chaleur reçue δQ et la variation de température dT :

$$\text{Pour 1 mole on a : } \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

$$\text{Pour n mole on a : } \delta Q = n \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

C : capacité calorifique molaire d'une substance = quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole d'une substance pour élever sa température de 1 degré C s'exprime en $J \text{ mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

3. Capacités calorifiques molaires à volume constant (C_v) et à pression constante (C_p).

Dans l'intervalle des températures T_1 et T_2 et pour une transformation finie on a :

a. Chaleur de réaction à volume constant $Q_v = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT$

b. Chaleur de réaction à pression constante $Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT$

Si on considère que C_v et C_p sont constants dans l'intervalle de température :

$$Q_v = n C_v (T_2 - T_1) = n C_v \cdot \Delta T \quad \text{et} \quad Q_p = n C_p (T_2 - T_1) = n C_p \cdot \Delta T$$

Relation de Mayer

Cas des gaz parfaits monoatomique : $C_v = 3/2 R$ et $C_p = 5/2 R \Rightarrow C_p - C_v = R$

Cas des gaz parfaits diatomique : $C_v = 5/2 R$ et $C_p = 7/2 R \Rightarrow C_p - C_v = R$

III. Gaz parfait :

Un gaz parfait obéit aux lois suivantes :

1. Loi de Boyle-Mariotte :

A une température donnée, pour une masse donnée le produit de la pression et du volume est constant.

$$P.V = \text{constante}$$

2. Loi de Charles :

A pression constante, le volume d'un gaz est proportionnel à la température absolue.

$$V = \text{constante} \times T$$

3. Loi de Gay-Lussac :

A volume constant, la pression d'un gaz est proportionnelle à la température.

$$P = \text{constante} \times T$$

4. Loi de Joule :

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

5. Equation caractéristique d'un gaz parfait :

Les lois précédentes nous ont permis d'établir le formalisme de l'équation fondamentale d'un gaz parfait : $P.V = nR.T$

P : pression

V : volume

T : température absolue

n : nombre de mole

R : constante des gaz parfaits

Proposition d'Avogadro

Une mole de gaz parfait occupe dans les conditions normales de température et de pression ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 0^\circ\text{C} = 273,15^\circ\text{K}$) un volume de $22,4 \text{ l}$

$$P.V = nR.T \rightarrow R = \frac{PV}{nT}$$

$$\text{Pour } n = 1 \quad R = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273,15} \approx 0,082 \text{ l.atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Et comme :

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa} \rightarrow R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \times 22,4 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 273,15} \approx 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

IV. Premier principe de la thermodynamique :

Énoncé du premier principe « La variation de l'énergie interne U d'un système fermé évoluant d'un état 1 vers un état 2 est égale à la somme algébrique des quantités de travail W et de chaleur Q échangés avec le milieu extérieur ».

La variation de l'énergie interne d'un système ne dépend pas du chemin suivi mais seulement des états initial et final.

1. Expression mathématique du 1^{er} principe

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

U est une fonction d'état, W et Q ne le sont pas.

Expression différentielle

$$dU = dQ + dW \rightarrow \Delta u = \int_{\text{etat 1}}^{\text{etat 2}} dU = \int_{\text{etat 1}}^{\text{etat 2}} dQ + \int_{\text{etat 1}}^{\text{etat 2}} dW$$

Cas particuliers :

- Transformation fermée :

Si le système subit une série de transformations de telle sorte que son état final soit identique à son état initial ($U_2 = U_1$) :

$$\Delta u = u_2 - u_1 = 0 \Rightarrow W = -Q$$

- System isolé :

Si le système n'échange pas avec le milieu extérieur de l'énergie $W=0$ et

$$Q=0 \rightarrow \Delta U = Q + W = 0$$

2. Transformation à volume constant :

On a : $dU = dQ + dW$ d'autre part : $dW = -P_{\text{ext}} dv = 0(v=ct)$

Alors : $dU = dQ + dW = dQ + 0 = dQ$

$$\text{et } \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} dU = \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} dQ \Rightarrow \Delta u = Q_v$$

Q_v est la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation à volume constant.

3. Transformation à pression constante :

On a : $du = dQ + dW$ d'autre part : $dW = -P_{\text{ext}} dv$

$$\text{Alors : } \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} dU = \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} (dQ + dW) = \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} dQ + \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} dW$$

$$= Q_p + \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} -P_{\text{ext}} dV = Q_p - P_{\text{ext}} \int_{\text{etat } 1}^{\text{etat } 2} dV$$

$$\Delta U = Q_p - P(V_2 - V_1) = Q_p - PV_2 + PV_1$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - PV_2 + PV_1 \rightarrow Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 - PV_1)$$

On remarque que :

Q_p ne dépend que de l'état initial et de l'état final, c'est une fonction d'état et on note : $H = U + PV$

4. Relation entre ΔH et ΔU (ou Q_p et Q_v) :

Soit 1 système évoluant d'un état 1 à un état 2 .



(H_1, U_1)

(H_2, U_2)

$$H_1 = U_1 + P_1V_1$$

$$H_2 = U_2 + P_2V_2$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) = \Delta u + P\Delta V \text{ ou bien } Q_p = Q_v + P\Delta V$$

En appliquant la loi des gaz parfaits aux états initial et final du système :

$$P_1V_1 = n_1RT \quad \text{et} \quad P_2V_2 = n_2RT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad \text{ou bien} \quad \Delta H = \Delta u + \Delta nRT$$

V. Enthalpies d'une réaction: ΔH_r

Nécessite de bien définir l'état initial et l'état final : - température, quantités de matières (nombre de moles), état physique (solide, liquide, gaz), pression, volume...

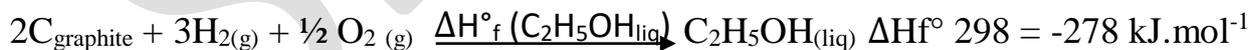
1. **Etat standard** : l'état standard d'une substance pure est l'état de cette substance à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

On définit une enthalpie standard de réaction notée avec l'exposant ($^\circ$) : ΔH°_r

2. Enthalpie standard de formation : $\Delta H^\circ_{f,T} \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$

L'enthalpie standard de formation : $\Delta H^\circ_{f,T}$ d'un corps pur à la température T est la variation d'enthalpie de la réaction qui accompagne la formation d'une mole de ce corps pur à partir de corps simples pris dans leur état le plus stable à la température T.

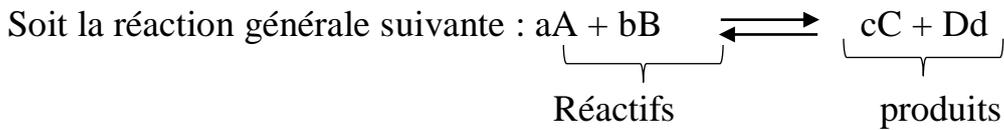
Exemples :



Par convention l'enthalpie standard de formation : $\Delta H^\circ_{f,T}$ d'un corps pur simple pris dans son état standard est nulle à toute température.

$$\Delta H^\circ_{f,T}(\text{corps pur simple}) = 0 \Rightarrow \Delta H^\circ_{f,T}(\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \dots) = 0$$

3. Calcul des enthalpies standard de reaction $\Delta H^\circ_{r, (T)}$ à partir des enthalpies standard de formation :



Ou : a,b,c,d : sont des coefficients stœchiométriques de la réaction

Loi de Hess : « l'enthalpie d'une réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs »

$$\Delta H^\circ_{r(T)} = \sum \Delta H^\circ_{f(T)} (\text{produits}) - \sum \Delta H^\circ_{f(T)} (\text{réactifs})$$

$$\text{Ou : } \Delta H^\circ_{r(T)} = [d\Delta H^\circ_{f(T)}(D) + c\Delta H^\circ_{f(T)}(C)] - [b\Delta H^\circ_{f(T)}(B) + a\Delta H^\circ_{f(T)}(A)]$$

Exemple :

On considère la réaction, réalisée dans les conditions standards à 298°k, suivante :

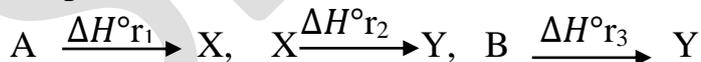


$$\Delta H^\circ_{r,298} = [2(-394) + 3(-286)] - [(-278) + 3(0)] = -1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

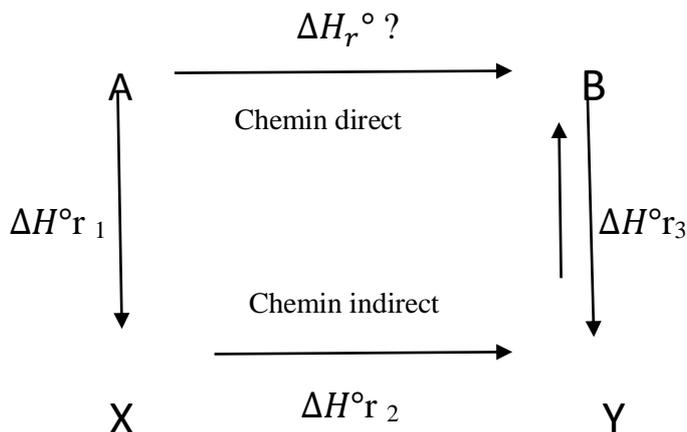
4. Additivité des enthalpies de réaction :



On peut considérer une suite de réactions :



On peut alors construire un cycle :



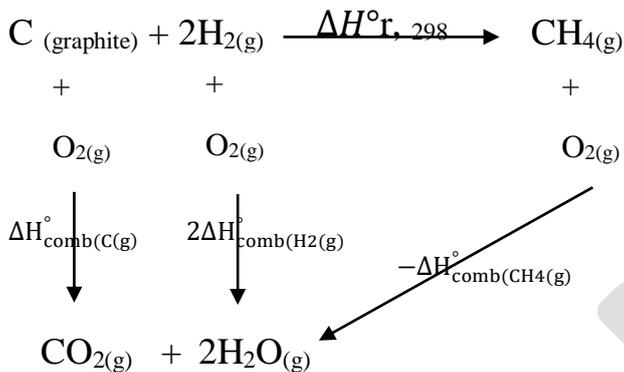
$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{r1} + \Delta H^\circ_{r2} - \Delta H^\circ_{r3}$$

Exemple : on cherche à calculer l'enthalpie standard de la réaction :



à partir des réactions de combustion de $CH_{4(g)}$, $H_{2(g)}$ et $C_{(\text{graphite})}$

le cycle:



$$\Delta H^\circ_{r, 298} = \Delta H^\circ_{\text{comb}(C(g))} + 2\Delta H^\circ_{\text{comb}(H_2(g))} - \Delta H^\circ_{\text{comb}(CH_4(g))}$$

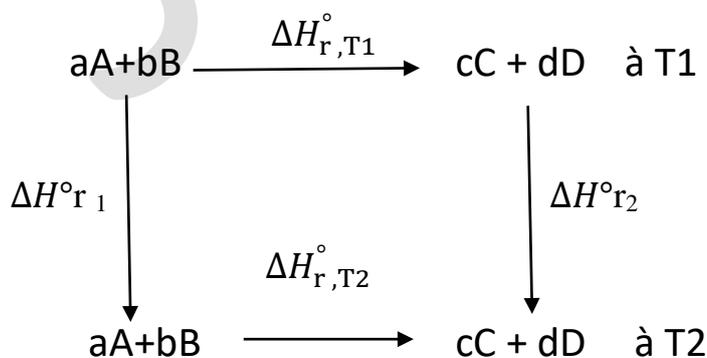
$$\Delta H^\circ_{r, 298} = [-393 + 2(-286) - (-890)] = -75 \text{Kj.mol}^{-1}$$

5. Influence de la température sur les enthalpies de réaction: (loi de Kirchhoff)



On cherche à calculer $\Delta H^\circ_{r, T2}$ de la même réaction a la température $T2$ ($T2 \neq T1$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction d'un cycle :



$$\text{On a } \Delta H^\circ_{r, T1} = \Delta H^\circ_{r1} + \Delta H^\circ_{r, T2} - \Delta H^\circ_{r2}$$

$$\Delta H_r^\circ(1) = \int_{T_1}^{T_2} (aC_p(A) + bC_p(B))dT \text{ et } \Delta H_r^\circ(2) = \int_{T_1}^{T_2} (cC_p(C) + dC_p(D))dT$$

$$\Delta H_{r,T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} (aC_p(A) + bC_p(B))dT + \Delta H_{r,T_2}^\circ - \int_{T_1}^{T_2} (cC_p(C) + dC_p(D))dT$$

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} (cC_p(C) + dC_p(D))dT - \int_{T_1}^{T_2} (aC_p(A) + bC_p(B))dT$$

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} (cC_p(C) + dC_p(D))dT - (aC_p(A) + bC_p(B))dT$$

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} [\sum C_p(\text{produits}) - \sum C_p(\text{reactifs})]dT = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Si dans le domaine de température étudié ($T_1 \rightarrow T_2$), les C_p sont constants \Rightarrow on peut alors écrire :

$$\Delta H_{r,T_2}^\circ = \Delta H_{r,T_1}^\circ + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \rightarrow \text{loi de Kirchhoff}$$

6. Energie de liaison

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée (donc < 0) au cours de la formation de cette liaison. Elle correspond à l'enthalpie de formation d'une telle liaison à partir de deux atomes supposés isolés (à l'état gazeux). Elle se note $:\Delta H_{1,T}^\circ$ dans les conditions standards.

$$E_{A-B} = \Delta H_{l,T}^\circ < 0 \Rightarrow \Delta H_{l,T(H-H)}^\circ = -432 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'énergie de liaison de deux atomes a- b dépend de l'environnement de ces atomes.

L'énergie de liaison dépend de l'indice de liaison.

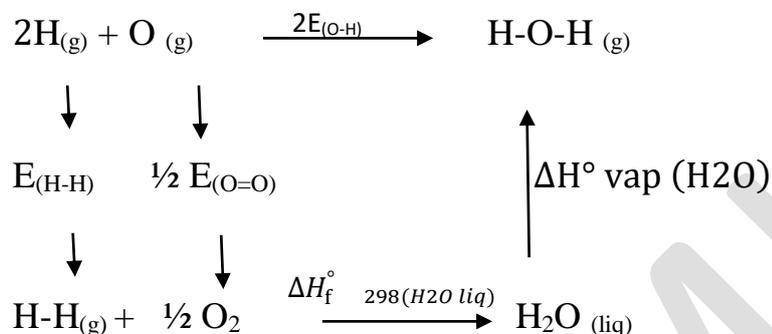
$$E(C-C) = -347 \text{ kJ.mol}^{-1} ; E(C=C) = -612 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$E_{A-B} \text{ ou } \Delta H_{diss(A-B)}^\circ = -\Delta H_{l(A-B)}^\circ$$

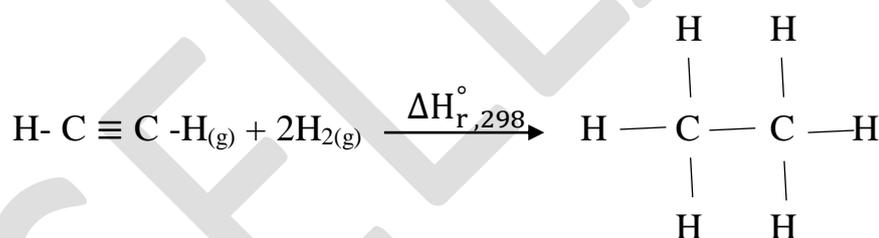
a. Détermination des énergies de liaisons

On cherche à calculer l'énergie de la liaison OH dans H₂O. On donne à 298k en KJ.mol⁻¹ : ΔH_f[°] (eau,liq) = - 286; ΔH[°] vap (eau) = +44 ; E_(H-H) = -432 ; E_(O=O) = -494



$$\begin{aligned}
 2 E_{(O-H)} &= E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} + \Delta H_f^{\circ} \text{ } 298(\text{H}_2\text{O liq}) + \Delta H^{\circ} \text{ vap (H}_2\text{O)} \\
 \rightarrow E_{(O-H)} &= \frac{1}{2} [E_{(H-H)} + \frac{1}{2} E_{(O=O)} + \Delta H_f^{\circ} \text{ } 298(\text{H}_2\text{O liq}) + \Delta H^{\circ} \text{ vap (H}_2\text{O)}] \\
 E_{(O-H)} &= \Delta H_1^{\circ} = -461 \text{ KJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

b. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons :



$$\Delta H_r^{\circ} 298 = \sum E_l(\text{produits}) - \sum E_l(\text{reactifs})$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_r^{\circ} 298 &= E_{C-C} + 6E_{C-H} - 2E_{H-H} - 2E_{C-H} - E_{C=C} = E_{C-C} + 4E_{C-H} - 2E_{H-H} - E_{C=C} \\
 &= (-347) + 4(-414) - (-837) - 2(-432) = -302 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

VI. Le second principe de la thermodynamique

1. Notion d'entropie S

- Il existe une fonction d'état S appelée « entropie »
- L'entropie S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et de P. Elle est exprimée en J.mol⁻¹K⁻¹

D'après le second principe, la variation d'entropie ds , lors d'une transformation infinitésimale est constitué en général de deux termes :

$$ds = \delta S_{\text{ex}} + \delta S_{\text{in}}$$

Ou : δS_{ex} : est le terme correspondant aux échanges entre le système et l'extérieur

δS_{in} : est le terme correspondant à l'évolution interne du système. Ce dernier terme ne peut être que positif dans le cas de transformation irréversible et nul dans le cas de transformation réversible.

a. Variation d'entropie ΔS

- Transformation réversible : Au cours d'une transformation réversible l'entropie du système reste constante.

$$\delta S_{\text{ex}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}; \delta S_{\text{in}} = 0 \text{ soit } dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \delta S_{\text{in}} \rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1)$$

- Transformation irréversible : au cours d'une transformation irréversible l'entropie du système augmente.

$$\delta S_{\text{ex}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}; \delta S_{\text{in}} > 0 \text{ soit } dS = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \delta S_{\text{in}} \rightarrow dS > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} \quad (2)$$

Des relations (1) et (2), il résulte que $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$, $\delta Q_{\text{rev}} > \delta Q_{\text{irrev}}$, $Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irrev}}$

L'énergie calorifique échangée au cours d'une transformation réversible est plus grande que celle échangée au cours d'une transformation irréversible.

- Si le système évolue de façon réversible de l'état initial i à l'état final f :

$$\Delta S_{\text{rev}} = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

- Si le système évolue de façon irréversible ou spontanée de l'état initial i à l'état final f :

$$\Delta S_{\text{irrev}} > \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

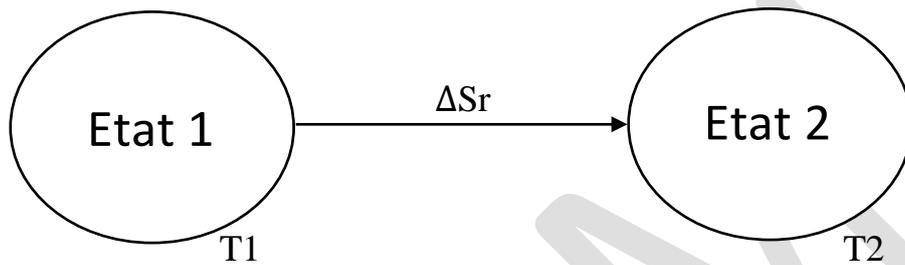
- Système isolé:

$$\text{Système isolé} \rightarrow \delta Q = 0$$

- transformation réversible $\rightarrow dS = 0 \rightarrow$ l'entropie de l'univers reste constante ($\Delta S = 0$)
- transformation irréversible $\rightarrow dS > 0 \rightarrow$ l'entropie de l'univers augment ($\Delta S > 0$)

b. Calcul de la variation d'entropie à pression et à volume constant :

Calcul de la variation d'entropie ΔS quand n moles d'une substance A de capacité calorifique molaire C_p sont chauffées lors d'une transformation réversible à pression constante de la température T_1 à la température T_2 .



$$ds = \frac{\delta Q_p(\text{rev})}{T} = n C_p \frac{dT}{T} \rightarrow \int_i^f dS = S_f - S_i = \Delta S_r = n \int_1^2 C_p \cdot \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

de la même façon, au cours d'une transformation réversible à volume constant on a :

$$ds = \frac{\delta Q_v(\text{rev})}{T} = n C_v \frac{dT}{T} \rightarrow \int_i^f dS = S_f - S_i = \Delta S_r = C_v n \int_1^2 \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

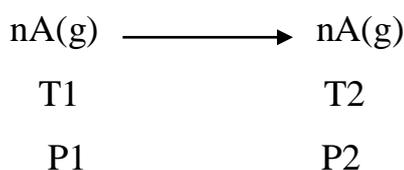
c. Calcul de la variation d'entropie a température constante :

Dans une transformation isotherme réversible la variation d'énergie interne du système est nulle ($\Delta U = 0$) (loi de Joule) alors :

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} + W = 0 \rightarrow Q_{\text{rev}} = -W = -(-n.R.T. \ln \frac{v_2}{v_1}) = n R T \ln \frac{v_2}{v_1} = n.R.T. \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\rightarrow \Delta S = \frac{Q(\text{rev})}{T} = n R \ln \frac{v_2}{v_1} = n.R. \ln \frac{p_1}{p_2}$$

d. Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'un changement de température et de pression :

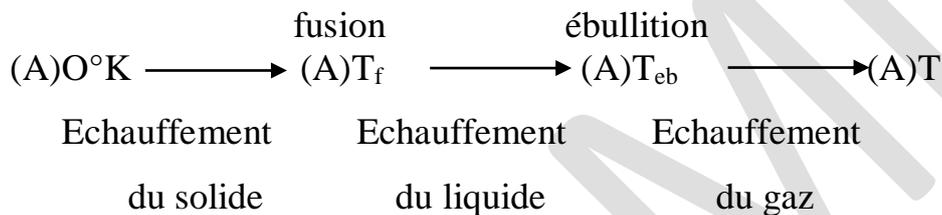


$$\Delta S^{\circ}_r = S^{\circ}_{\text{final}} - S^{\circ}_{\text{initial}} = S^{\circ}_T(\text{A}) - S^{\circ}_0(\text{A}) = S^{\circ}_T(\text{A}) - 0 = S^{\circ}_T(\text{A})$$

Dans les conditions standards à 298°K, l'entropie absolue des corps purs ne sont pas nulles .

$$S^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}}(\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2 \text{ etc...}) \neq 0$$

c. Calcul de la variation d'entropie d'un corps pur de l'état solide à 0°K à un état gazeux à une température T effectuant de la manière suivante :



Si la transformation est réversible et à lieu à pression constante, la variation de l'entropie est dans ce cas :

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S^{\circ}_T(\text{A}) - S^{\circ}_0(\text{A}) = \int_0^T \frac{\delta Q(\text{rev})}{T} = n \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \\
 \Delta S &= n \int_0^T C_p \frac{dT}{T} = n \int_0^{T_f} C_p(\text{s}) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + n \int_{T_f}^{T_{\text{eb}}} C_p(\text{l}) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}} + n \int_{T_{\text{eb}}}^T C_p(\text{g}) \frac{dT}{T} \\
 \frac{\Delta H_f}{T_f} &= \text{entropie de fusion} ; \quad \frac{\Delta H_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}} = \text{entropie d'ébullition}
 \end{aligned}$$

d. Calcul de la variation d'entropie standard lors d'une réaction chimique :

L'entropie étant une fonction d'état, la variation d'entropie dans les conditions standards d'une réaction chimique est égale à la somme des entropies absolues des produits diminuée de la somme des entropies absolues des réactifs.



A la température T et à P = 1atm

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

$$\Delta S_{r(T)} = [cS^{\circ}_T(C) + dS^{\circ}_T(D)] - [aS^{\circ}_T(A) + bS^{\circ}_T(B)]$$

$\Delta S_{r(T)}$ s'exprime en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

e. Calcul de ΔS°_r a différentes température : par analogie à la loi de Kirchhoff du premier principe on a :

$$\Delta S^{\circ}_{rT2} = \Delta S^{\circ}_{rT1} + \Delta C_p \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{reactifs})}$$

3. Fonction enthalpie libre G

a. Définition

La condition d'entropie maximale est un critère convenable pour l'équilibre d'un système isolé

$\Delta S > 0$: processus spontané (irréversible)

$\Delta S = 0$: processus réversible

Dans le cas d'un système non isolé : il faut trouver une nouvelle fonction d'état caractéristique du système selon 2 critères

- 1) Critère d'entropie maximale : le système évolue vers l'état ayant le plus grand nombre de micro état.
- 2) Critère d'entropie minimale : le système évolue vers l'état ayant la plus basse énergie (le plus stable).

→ Introduction de la fonction d'état G appelée ENTHALPIE LIBRE

$$G = H - TS$$

L'enthalpie libre est une fonction d'état, alors : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Dans les conditions standards $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$

b. Conditions dévolution d'un système

Considérons un système qui évolue spontanément (d'une façon irréversible) d'un état initial vers un état final, à $T = c^{te}$ dans ce cas

$$dS > \frac{\delta Q(\text{irrev})}{T} \Rightarrow TdS - \delta Q(\text{irrev}) > 0$$

Pour une transformation finie entre l'Etat initial et l'état final (à T = cte et P = cte) on peut écrire:

$$T\Delta S - \Delta H > 0 \text{ ou bien } \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$$

Un système non isolé à T, P = cte, évolue spontanément dans le sens où $\Delta G < 0$

- Considérons un système qui évolue d'une façon réversible d'un état initial vers un état final, à T = cte, dans ce cas

$$dS = \frac{\delta Q(\text{rev})}{T} \Rightarrow TdS - \delta Q(\text{rev}) = 0 \Rightarrow T\Delta S - \Delta H = 0$$

Ou bien $\Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$

Critère d'équilibre « dans un processus réversible, la variation d'enthalpie libre reste constante ». Donc :

Si $\Delta G < 0 \Rightarrow$ la réaction est spontanée, elle évolue dans le sens (1)

Si $\Delta G = 0 \Rightarrow$ le système n'évolue pas \Rightarrow la réaction est en équilibre chimique

Si $\Delta G > 0 \Rightarrow$ la réaction n'est pas spontanée dans le sens (1)

c. Enthalpie libre de réaction.

Considérons la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

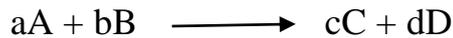
$$\Delta G^{\circ}_r = \sum \Delta G^{\circ}_r(\text{produits}) - \sum \Delta G^{\circ}_r(\text{réactifs}) = [(cG^{\circ}_C + dG^{\circ}_D)] - [(aG^{\circ}_A + bG^{\circ}_B)]$$

d. Enthalpie libre standard de formation : $\Delta G^{\circ}_{f(T)}$

Enthalpie libre standard de formation d'une substance, à la température T est égale à la variation d'enthalpie libre standard lors de la réaction de formation de cette substance à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état standard à la température T (P = 1 atm) d'où :

$$\Delta G^{\circ}_f(T) = \Delta H^{\circ}_f(T) - T\Delta S^{\circ}_f(T)$$

Calcul de ΔG°_r de la réaction à partir de l'enthalpie libre standard de formation :



$$\Delta G^\circ_f(T) = [c\Delta G^\circ_{f(T)}(C) + d\Delta G^\circ_{f(T)}(D)] - [a\Delta G^\circ_{f(T)}(A) + b\Delta G^\circ_{f(T)}(B)]$$

Par convention $\Delta G^\circ_f(T)$ (élément corps simple : O_2, N_2, H_2 , etc) = 0

e. Variation infinitésimales de U et de H

Considérons une transformation élémentaire réversible

$$dS = \delta Q/T \text{ d'où } \delta Q = TdS \text{ (1)}$$

$$\Delta U = W + Q \Rightarrow dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow dU = \delta W + TdS = -PdV + TdS \text{ (2)}$$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \text{ (3)}$$

En remplaçant dU par sa valeur (relation 2), la relation (3) devient :

$$dH = -PdV + TdS + PdV + VdP = VdP + TdS \text{ soit : } dH = VdP + TdS \text{ (4)}$$

f. Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT = (VdP + TdS) - TdS - SdT \text{ (5)}$$

$$\text{Soit : } dG = VdP - SdT$$

$$\text{à } T = \text{cte} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dG = VdP$$

$$\text{Pour 1 mole de gaz parfait on a : } \Rightarrow PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

$$dG = VdP = RT \frac{dP}{P} \Rightarrow \int dG = RT \int \frac{dP}{P} \Rightarrow G(T) = RT \ln P + C \text{ (C: constante)}$$

$$\text{à } P_{\text{ref}} = P^\circ = 1 \text{ bar} \Rightarrow G = G^\circ. \text{ D'où } C = G^\circ - RT \ln P^\circ$$

$$\text{alors : } G = RT \ln P + G^\circ - RT \ln P^\circ = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$G(T) = G^\circ + RT \ln P \text{ à } P^\circ = 1 \text{ bar}$$

g. Cas d'un mélange de plusieurs gaz A,B et C.

$G_A(T) = G^\circ A(T) + RT \ln P_A$ ou $P(A)$ pression partielle du gaz A dans le mélange

Etat de référence : gaz A sous la pression $P^\circ = 1 \text{ atm}$, de même pour les gaz B et C,

on a : $G_{B(T)} = G^\circ_{B(T)} + RT \ln P_B$

$$G_{C(T)} = G^\circ_{C(T)} + RT \ln P_C$$

$$G_{D(T)} = G^\circ_{D(T)} + RT \ln P_D$$

En solution on a :

$$G_{A(T)} = G^\circ_{A(T)} + RT \ln \frac{C(A)}{C^\circ} = G^\circ_{A(T)} + RT \ln C_{(A)}$$

Ou $C^\circ = \text{concentration de référence} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$