

# Notes de cours du chapitre IV

## Troisième principe de la thermodynamique.

### 1 Troisième principe de la thermodynamique

Le troisième principe de la thermodynamique est lié à l'entropie, qui est une mesure de l'ordre ou le désordre dans un système. Plus le désordre est élevé, plus l'entropie est élevée.

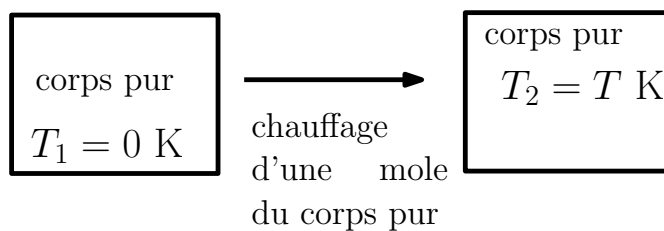
Le troisième principe, également connu sous le nom de principe de **Nerst**, énonce que :

L'entropie d'un corps pur tend vers zéro quand la température de ce corps tend vers zéro Kelvin.

A 0 zéro Kelvin, le corps pur est parfaitement ordonné. (toute forme de désordre est éliminée)

### Conséquence

Le troisième principe permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur quelconque à toute température. En effet à pression constante, la variation d'entropie d'un corps subissant un chauffage suivant :



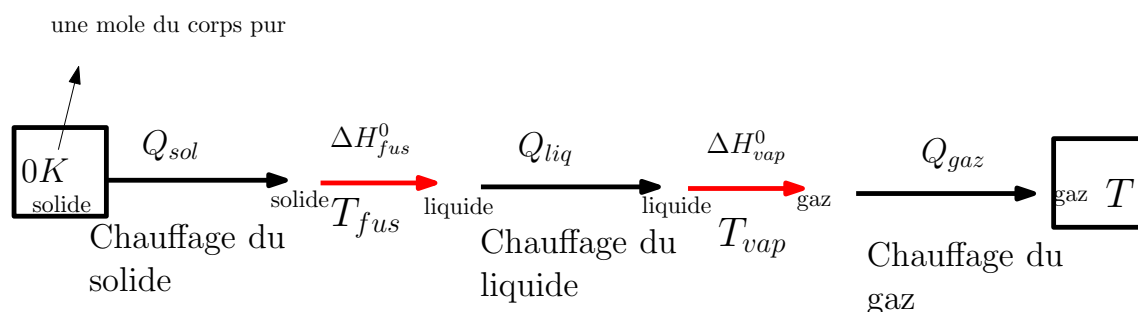
est :

$$\Delta S = \underbrace{S(T)}_{\equiv S_T} - \underbrace{S(0)}_{=0} = S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

L'entropie  $S_T$  d'un corps pur à la température  $T$  s'appelle l'entropie molaire absolue. Elle s'exprime en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ .

## 2 Entropie molaire absolue $S_T$ d'un corps pur gazeux à une température $T$ quelconque :

L'entropie molaire absolue  $S_T$  d'un corps pur gazeux à une température  $T$  quelconque peut également être calculée en prenant en compte tous les termes d'entropie. On prendra en compte les transformations suivantes :



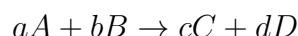
$$S(T) = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_p(solide)dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}^0}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_p(liq)dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}^0}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T \frac{C_p(gaz)dT}{T}$$

On remarque que l'entropie d'un gaz est beaucoup plus grande que celle d'un liquide qui elle-même est plus grande que celle d'un solide.  $\rightarrow S(gaz) > S(liq) > S(solide)$ . L'état solide est l'état le plus ordonné.

L'entropie molaire standard est l'entropie molaire du corps pur dans son état standard. Cette entropie est notée  $S^\circ$ .

## 3 Variation d'entropie standard $\Delta S_R^0$ pour les transformations chimiques

Soit une réaction chimique suivante à  $T=298$  K



ou a, b, c et d sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits.

est calculée comme suit :

$$\Delta S_R^0 = cS^0(C) + dS^0(D) - aS^0(A) - bS^0(B)$$

L'entropie est une fonction d'état  $\Rightarrow$  La variation d'entropie standard pour la réaction chimique précédente  $\Delta S_R^0$  peut être calculée à partir de différence d'entropie standard entre les produits et les réactifs.

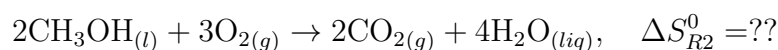
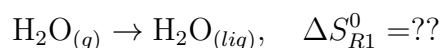
## Conclusion

$$\Delta S_R^0 = \sum_i n_i S^0 (\text{Produits } i) - \sum_j n_j S^0 (\text{Réactifs } j)$$

avec  $n_i$  et  $n_j$  représentent les coefficients stoechiométriques des produits et des réactifs dans l'équation équilibrée.

### Exemple :

Calculer la variation d'entropie standard  $\Delta S_R^0$  des réactions suivantes :



On donne :

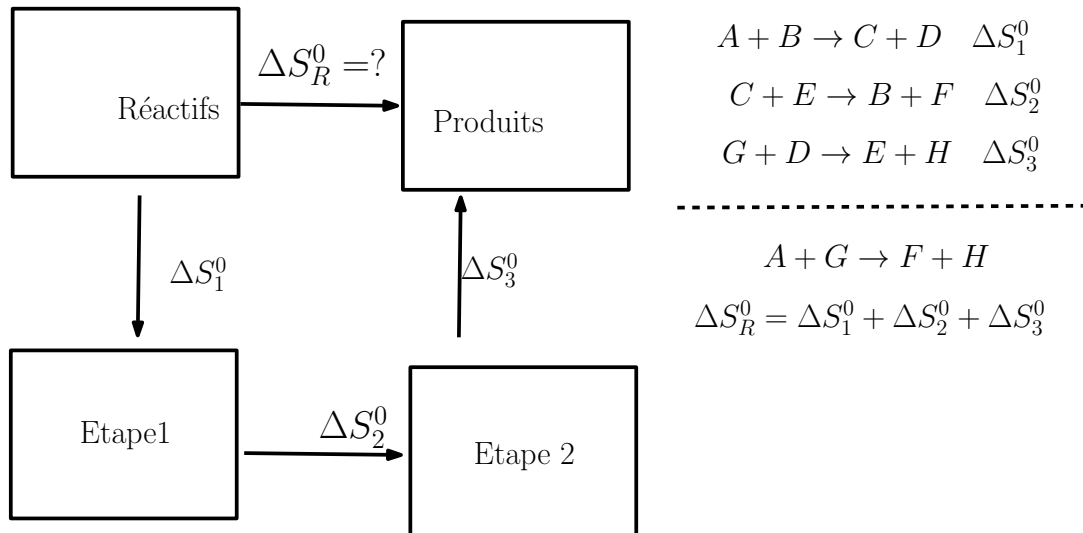
corps	$S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CO(g)	197.7
CO <sub>2</sub> (g)	213.8
CH <sub>3</sub> OH(g)	126.8
H <sub>2</sub> O(g)	188.71
H <sub>2</sub> O(liq)	69.91
O <sub>2</sub> (g)	205.7

$$\begin{aligned} \Delta S_{R1}^0 &= \sum_i n_i S^0 (\text{Produits } i) - \sum_j n_j S^0 (\text{Réactifs } j) \\ &= 1 \times 70.0 - 188.8 = -118.8 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

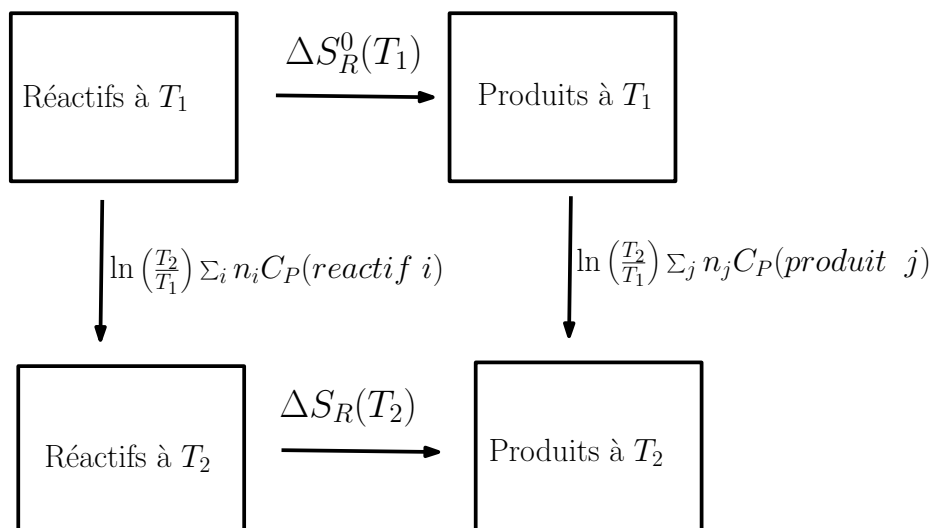
$$\begin{aligned} \Delta S_{R2}^0 &= \sum_i n_i S^0 (\text{Produits } i) - \sum_j n_j S^0 (\text{Réactifs } j) \\ &= 2 \times 213.8 + 4 \times 70 - 2 \times 126.8 - 3 \times 205 = -161 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

On peut également calculer  $\Delta S_R^0$  d'une réaction chimique à partir d'autres réactions ayant des entropies connues.

**Exemple :**



#### 4 Influence de la température sur l'entropie standard d'une réaction chimique



On déduit du diagramme précédent :

$$\Delta S_R^0(T_2) = -\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \sum_i n_i C_P(\text{réactif } i) + \Delta S_R^0(T_1) + \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \sum_j n_j C_P(\text{Produit } j)$$

⇒

$$\Delta S_R^0(T_2) = \Delta S_R^0(T_1) + \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \Delta C_P$$

avec

$$\Delta C_P = \sum_j n_j C_P(\text{Produits } j) - \sum_i n_i C_P(\text{Réactif } i)$$

## 5 Enthalpie libre d'une réaction chimique :

$$P = Cste, T = Cste$$

Pour déterminer si une réaction chimique est thermodynamiquement favorable, il faut donc déterminer 2 variations d'entropie : celle du système (réaction chimique) et celle du milieu extérieur (labo). La variation de l'entropie de l'univers (syst+labo=univers) est :

$$\begin{aligned} \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \\ &= \Delta S_{sys} + \frac{Q_{ext}}{T} \\ &= \Delta S_{sys} - \frac{Q_{sys}}{T} \quad (Q_{ext} = -Q_{sys}) \\ &= \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} \quad (P = cst, \quad Q = \Delta H) \end{aligned}$$

⇒

$$\Delta S_{univ} = -\frac{\Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}}{T}$$

En introduisant une fonction  $G$  tel que  $G = H - TS$ , l'équation précédente devient :

$$\Delta S_{univ} = -\frac{\Delta G_{sys}}{T}$$

La fonction  $G$  est une fonction d'état, appelée **enthalpie libre**.

- Si  $\Delta G$  est négatif ( $\Delta S_{univ} > 0$ ) la réaction chimique est thermodynamiquement favorable et sera spontanée.
- Si  $\Delta G$  est positif ( $\Delta S_{univ} < 0$ ) la réaction chimique est thermodynamiquement défavorable et ne se produira pas spontanément.
- Si  $\Delta G$  est égale à zéro, la réaction chimique est en équilibre chimique.

## 5.1 Méthodes de calcul de $\Delta G_R^0$

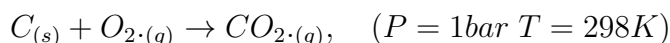
Il existe plusieurs façons de calculer  $\Delta G_R^0$ . Ici on s'intéresse à deux méthodes.

La première méthode fait appel à l'équation suivante :

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0$$

### Exemple

Calculer  $\Delta G_R^0$  de réaction suivante :



Les valeurs de  $\Delta H_{R(298)}^0$  et  $\Delta S_{R(298)}^0$  de la réaction précédente sont respectivement de -303.5 kJ et de 3.05 J/K.

$$\Delta G_{R(298)}^0 = \Delta H_{R(298)}^0 - T \Delta S_{R(298)}^0 = -3.035 \times 10^5 - 298 \times 3.05 = -304.5kJ/mol$$

⇒ la réaction est thermodynamiquement favorable et spontanée.

La deuxième méthode consiste à utiliser les enthalpies libres de formation standard des réactifs et des produits :

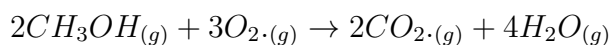
$$\Delta G_R^0 = \sum_i n_i G_f^0(\text{Produit } i) - \sum_j n_j G_f^0(\text{Réactif } j)$$

avec  $\Delta G_{f(298)}^0$  est calculée par la relation suivante :

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0$$

### Exemple

Calculer  $\Delta G_R^0$  de la réaction suivante :



**Données :**

$$\Delta G_f^0(CH_3OH_{(g)}) = -163kJ/mol, \quad \Delta G_f^0(O_{2(g)}) = 0,$$

$$\Delta G_f^0(CO_{2(g)}) = -394kJ/mol, \quad \Delta G_f^0(H_2O_{(g)}) = -229kJ/mol$$

$$\Delta G_R^0 = -2 * 394 - 4 * 229 + 2 * 163 = -1378kJ$$

