

La Thermodynamique-  
Thermochimie  
\* Séance N° 4\*

## EVOLUTION D'UN SYSTEME ISOLE.

- Le premier principe - conservation de l'énergie.  
- aucun renseignement sur le **SENS DE L'EVOLUTION** du système.

⇒ Nécessité d'introduire une **nouvelle fonction d'état appelée entropie S**.

### • **Interprétation statistique de l'entropie :**

- Un état macroscopique défini par les variables (P, T, n) correspond à un très grand nombre d'états microscopiques ou microétats  $\Omega$  dans chacun desquels les molécules ont des positions et des vitesses déterminées.

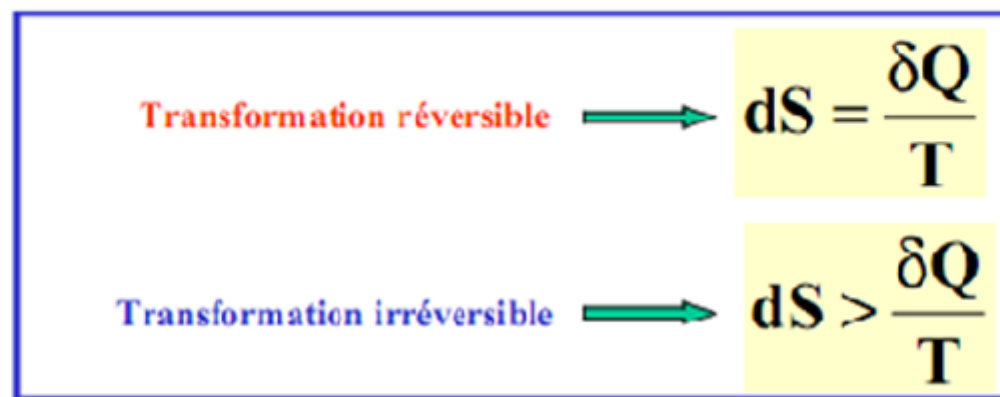
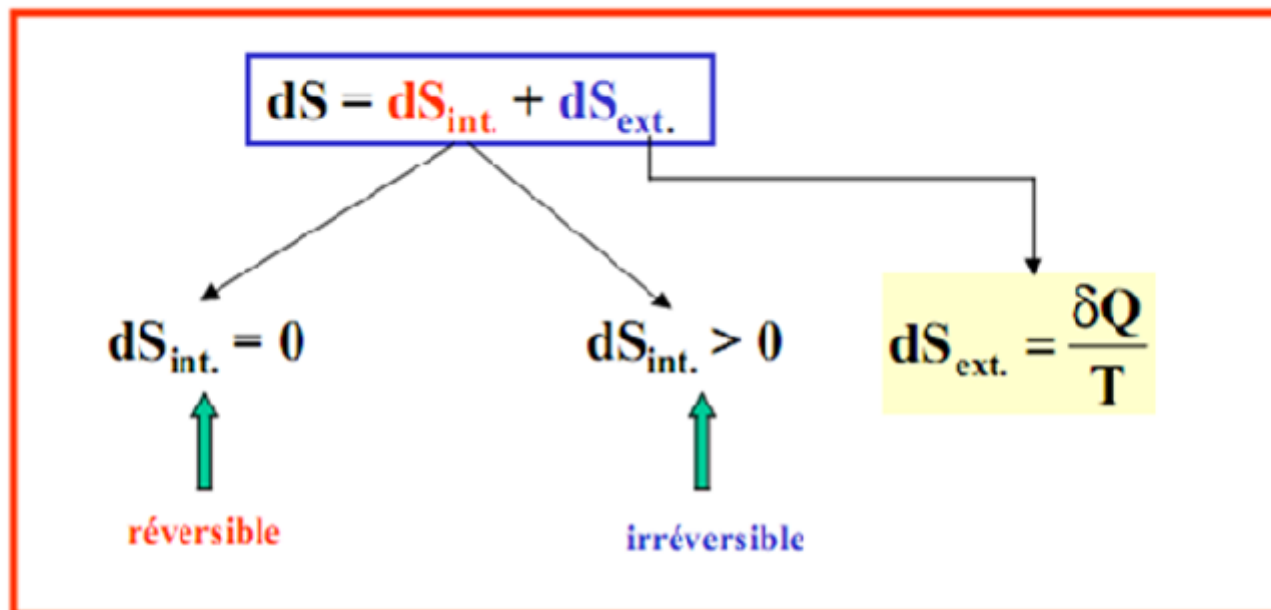
Un système isolé évolue vers l'état macroscopique qui réalise le plus grand nombre d'états microscopiques accessibles  $\Omega$  .

- Relation de Boltzmann. L'entropie est proportionnelle au nombre d'états microscopiques  $\Omega$  qui constituent un système :  $S = k \ln \Omega$  ;  $k = cte$  de Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- L'entropie d'un système est alors une mesure du nombre d'états microscopiques dans lequel le système peut se trouver. On dit que **l'entropie est une mesure du désordre de la matière** :

**désordre  $\nearrow \Rightarrow S \nearrow \Rightarrow \Delta S > 0$**

## Enoncé.

- Il existe une fonction d'état  $S$  appelée « entropie ».
- $S$  est une fonction d'état extensive qui dépend de  $T$  et de  $P$ . Elle s'exprime en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .



## EVALUATION DE LA VARIATION D'ENTROPIE DANS QUELQUES CAS SIMPLES.

La variation d'entropie d'un système qui évolue d'un état initial à un état final est déterminée à l'aide de la relation :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév.}}}{T} \quad \Delta S = \int_i^f dS$$

Il faut donc toujours imaginer un chemin **réversible** pour la transformation considérée.

### 1. Variation de température d'un composé sans changement d'état.

Calcul de la variation d'entropie  $\Delta S$  quand  $n$  moles d'une substance A de capacité calorifique molaire  $C_p$  sont chauffées lors d'une transformation réversible à pression constante de  $T_1$  à  $T_2$  :

$$n A_{T_1}(x) \xrightarrow{\Delta S} n A_{T_2}(x) \quad \text{état physique}$$
$$dS = \frac{\delta Q_{p(\text{rév.})}}{T} = n C_p \frac{dT}{T}$$
$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = \int_{T_1}^{T_2} dS = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

- si  $C_p$  varie entre  $T_1$  à  $T_2$  on doit remplacer  $C_p$  par son expression  $f(T)$  et intégrer la fonction résultante.

- si  $C_p$  est constante entre  $T_1$  et  $T_2 \Rightarrow \Delta S = n C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_p \text{Ln} \frac{T_2}{T_1}$

• de la même façon, lors d'une variation de température d'une transformation réversible à **volume constant**, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{v(\text{rév.})}}{T} = n \frac{C_v dT}{T}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = n C_v \text{Ln} \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{si } C_v = \text{cte})$$

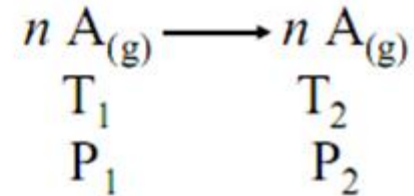
## 2. Expansion réversible isotherme ( $T = \text{cte}$ ) d'un gaz parfait : $V_2 > V_1$ .

Nous avons vu que pour une transformation isotherme,  $dU = 0$  (loi de Joule), car l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.  $U$  est constante, mais  $\Delta S$  augmente.

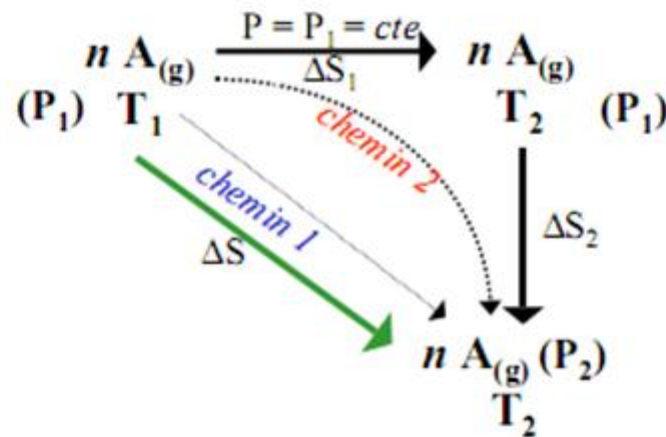
Pour calculer  $\Delta S$  il faut connaître  $Q_{\text{rév.}}$ . Comme  $dU = Q_{\text{rév.}} + W = 0 \Rightarrow Q_{\text{rév.}} = -W$

$$Q_{\text{rév.}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{donc} \quad \Delta S = \frac{Q_{\text{rév.}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

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



On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



$\Delta S$  étant une fonction d'état, on a :  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

## ENTROPIE DES CORPS PURS à ZERO K : TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

### 1. Troisième principe.

*Énoncé : Au zéro absolu l'entropie des corps purs (parfaitement cristallisés) est nulle.*

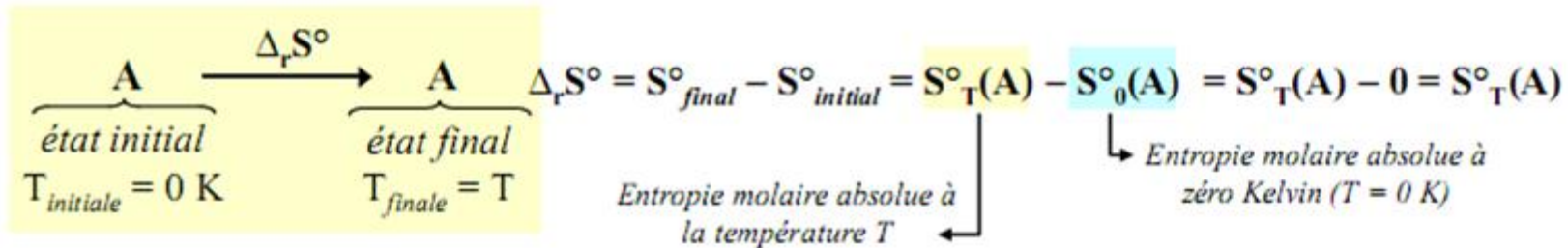
Au zéro absolu ( $T = 0 \text{ K}$ ) tous les constituants de n'importe quel système sont solides. Dans le cas d'un corps pur il ne lui correspond alors qu'un seul arrangement ou état microscopique (ordre parfait) :

$$\Omega = 1, \text{ donc } S_0 = k \text{ Ln } 1 = 0$$

### 2. Entropie molaire absolue.

Le troisième principe permet d'attribuer une entropie absolue à tout corps pur porté à la température  $T$ . A l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée  $S^\circ_T$ .

3. Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps donné (ou entropie molaire standard  $S^\circ$ ).

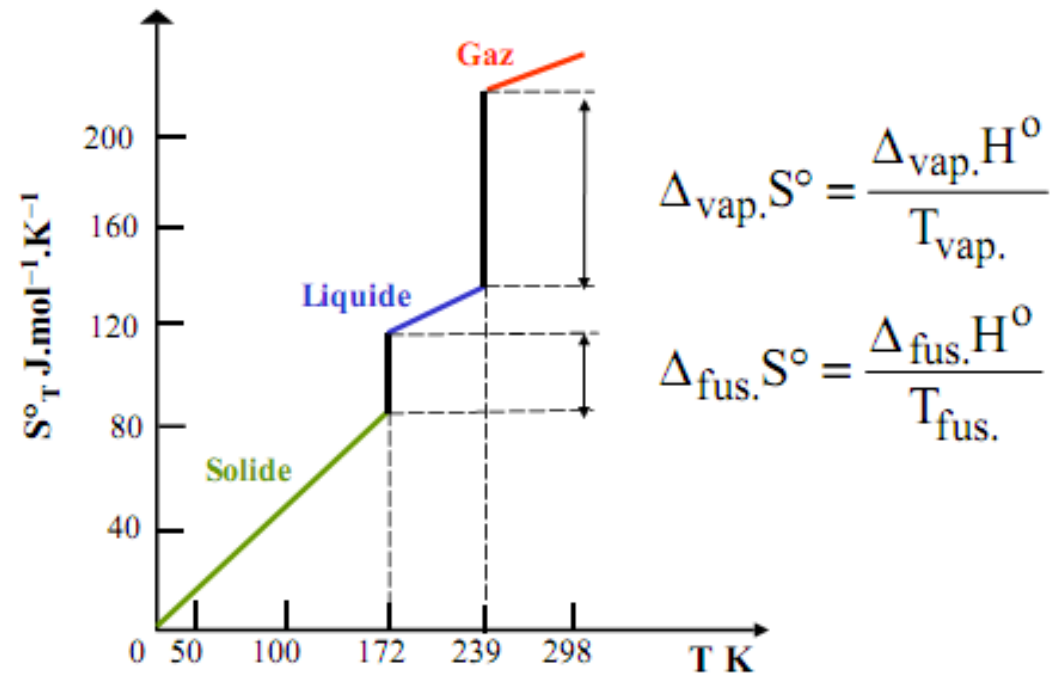




Comment calculer  $S^\circ_T$  pour un composé pur ?

→ L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température T.

Ex : Variation de l'entropie du dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) avec la température.



On remarque que  $\Delta_{\text{vap.}}S^\circ > \Delta_{\text{fus.}}S^\circ \Rightarrow$  l'augmentation du désordre, donc du nombre d'états microscopiques est plus importante lors de la vaporisation ( $\Rightarrow$  gaz) que lors de la fusion ( $\Rightarrow$  liq).

**VARIATION D'ENTROPIE STANDARD D'UNE REACTION SE PRODUISANT à T = cte : Entropie standard de réaction.**

1. Définition de  $\Delta_r S^\circ$  : 
$$\Delta_r S^\circ(T) = \left( \frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

**2. Calcul de  $\Delta_r S$  à partir des entropies absolues.**

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

Considérons la réaction : **a A + b B → c C + d D** sous 1 bar, à la température T.

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_k \nu_k S_k^\circ(T)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = [c S^\circ_T(C) + d S^\circ_T(D)] - [a S^\circ_T(A) + b S^\circ_T(B)]$$

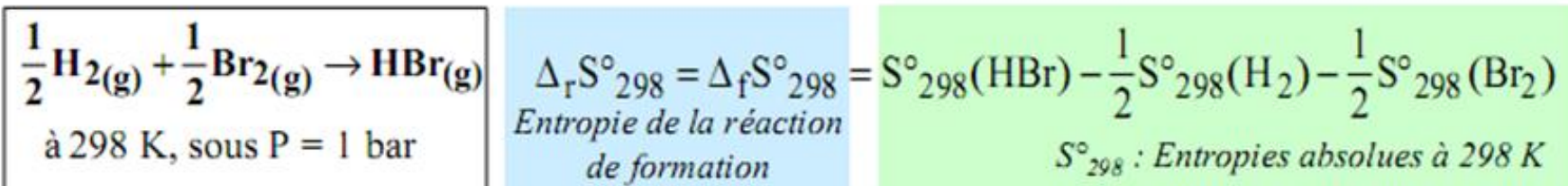
$\Delta_r S^\circ_T$  s'exprime en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

*Exemple* : Déterminer l'expression permettant de calculer l'entropie standard molaire de formation de  $\text{HBr}_{(g)}$  :

ici réaction de formation  $\longrightarrow$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \Delta_f S^\circ_{298} \text{ d'une mole de HBr à 298 K.}$$

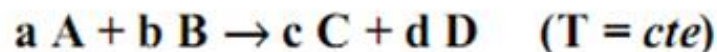
*Par définition l'entropie standard de formation d'un composé à la température T est la variation d'entropie standard accompagnant, à cette température, la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état standard.*



### 3. Calcul de $\Delta_r S^\circ$ à partir des entropies standard de formation.

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_k \nu_k \Delta_f S_k^\circ(T)$$

$\Delta_f S^\circ =$  entropie standard de formation



$$\Delta_r S^\circ_T = [c \Delta_f S^\circ_T(\text{C}) + d \Delta_f S^\circ_T(\text{D})] - [a \Delta_f S^\circ_T(\text{A}) + b \Delta_f S^\circ_T(\text{B})]$$