

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : objet et définition de la thermodynamique ; premier principe

I/ Grandeurs caractéristiques

I-1) systèmes thermodynamiques

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

I-3) évolution des systèmes thermodynamiques

I-4) chaleur et travail

I-4-1 : énergie calorifique

I-4-2 : travail mécanique

II/ Le premier principe de la thermodynamique

II-1) énoncé du premier principe

II-2) énergie interne

II-2-1 : cas particuliers

II-2-2 : cas des gaz parfaits

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

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

III/ Les applications du premier principe

III-1) transformations isothermes et adiabatiques d'un gaz parfait

III-2) chaleur de réaction à volume constant

III-3) chaleur de réaction à pression constante

III-4) état standard

III-5) relation entre chaleur de réaction à volume constant et chaleur de réaction à pression constante

III-6) calcul des chaleurs de réaction à différentes températures

III-7) thermochimie

III-8) conclusion

CHAPITRE II : le deuxième principe de la thermodynamique

I/ Evolution spontanée des systèmes thermodynamiques et entropie

I-1) Evolution spontanée des systèmes thermodynamiques

I-2) facteurs intensifs et facteurs extensifs des différentes formes d'énergie

I-3) entropie S

II/ Enoncé du deuxième principe de la thermodynamique

II-1) entropie et désordre moléculaire

II-2) calculs d'entropie

II-2-1 : entropie des corps purs

II-2-2 : entropie des réactions chimiques

III/ Enthalpie libre

III-1) enthalpie libre G

III-1-1 : enthalpie libre de formation

III-1-2 : signification physique de G

III-1-3 : étude de la fonction enthalpie libre

III-1-4 : conséquences

III-1-5 : loi du déplacement des équilibres

III-2) potentiel chimique

III-2-1 : potentiel chimique et énergie interne

III-2-2 : potentiel chimique et enthalpie libre

III-2-3 : conditions d'équilibre entre deux phases d'un corps pur

III-2-4 : potentiel chimique d'un gaz parfait

III-2-5 : potentiel chimique d'un corps condensé

III-2-6 : potentiel chimique dans les mélanges

III-2-7 : potentiel chimique dans les mélanges gazeux

III-2-8 : potentiel chimique dans les solutions

III-3) variance d'un système en équilibre

III-3-1 : définition de la variance

III-3-2 : la règle des phases

CHAPITRE III : les diagrammes d'équilibre des phases

I/ Diagrammes d'équilibre des phases des corps purs

II/ Représentation graphique

III/ Diagrammes d'équilibre des phases des mélanges binaires

III-1) solubilité et miscibilité réciproques

III-2) équilibres liquide - vapeur

III-3) équilibres solide - liquide

III-3-1 : règles d'utilisation des diagrammes

III-3-2 : alliages à solution solide unique

III-3-3 : alliages à deux solutions solides et point eutectique

III-3-4 : alliages à plus de deux solutions solides

CHAPITRE I : OBJET ET DEFINITION DE LA THERMODYNAMIQUE, PREMIER PRINCIPE

INTRODUCTION

La thermodynamique est la science des *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.

Les mécanismes élémentaires font l'objet de la physique ou de la chimie structurale, qui s'intéressent à la façon dont les atomes sont liés entre eux dans les molécules ou les cristaux. Un mécanisme élémentaire montre comment certaines liaisons se rompent tandis que certaines autres s'établissent.

La vitesse à laquelle les systèmes chimiques évoluent, lors des réactions chimiques, fait l'objet de la *cinétique chimique*. Cette discipline fait intervenir à la fois des notions d'énergie (*énergie d'activation*) et de mécanisme (*complexe activé*), en particulier dans ce qu'il est convenu d'appeler la *théorie des collisions*.

Tous les processus naturels sont soumis aux lois fondamentales de la thermodynamique. Dans les cas simples ces lois peuvent permettre de prévoir le sens de *l'évolution* d'un système et même parfois le *bilan énergétique* d'une transformation.

Les principaux états de la matière sont :

- *l'état gazeux;*
- *l'état liquide;*
- *l'état solide.*

Dans *l'état gazeux* les particules constitutives, considérées comme indépendantes les unes des autres, sont animées de vitesses de translation relativement élevées, désordonnées et fonction principalement de la température; les directions de déplacement et les vitesses instantanées changent au gré des collisions : on peut dire en schématisant que l'état gazeux donne une bonne image du désordre moléculaire.

Un gaz occupe tout le volume qui lui est offert : il ne possède pas de forme propre et prend celle du récipient qui le contient.

A *l'état liquide* les particules constitutives sont animées de mouvements désordonnés, mais beaucoup moins rapides et moins amples que dans les gaz. Des forces de cohésion attractives maintiennent les molécules serrées les unes contre les autres : ce sont les forces de Van der Waals (interactions par dipôles électrostatiques permanents ou instantanés), ou des liaisons faibles comme les liaisons par pont hydrogène qui expliquent les propriétés physiques remarquables de l'eau par exemple.

Un liquide possède un volume défini et s'il ne possède pas de forme propre, il présente toujours une *interface* avec l'extérieur.

A *l'état solide* les atomes (ions ou molécules) ne se déplacent pas de manière indépendante et aléatoire mais *vibrent* autour de positions d'équilibre fixes : ils occupent des *positions définies* réparties régulièrement dans un réseau cristallin.

Un solide possède un volume défini et une forme propre.

Un *corps simple* est constitué de molécules toutes identiques constituées elles-mêmes d'une seule catégorie d'atomes, d'un même *élément chimique* comme l'oxygène de l'air constitué de molécules O₂.

Dans un *corps composé* les molécules, toutes identiques, comportent au moins deux éléments chimiques différents comme l'eau de formule H₂O.

Un *mélange* est un échantillon de matière dans lequel on peut trouver des molécules différentes. Si les molécules sont réparties au hasard de manière régulière, le mélange est *homogène*, ses propriétés restent identiques en tout point du mélange, par exemple dans l'air enfermé dans un ballon;

dans le cas contraire le mélange est *hétérogène* comme dans un échantillon de granit qui comporte trois *phases* solides : le quartz, le mica et le feldspath.

Les critères qui permettent de distinguer les trois principaux états de la matière sont liés à la cohésion des particules constitutives entre elles, atomes, ions ou molécules.

I/ Grandeurs caractéristiques, état d'un système

I-1) Systèmes thermodynamiques

Le *système* est défini comme la portion de l'univers choisie arbitrairement qui fait l'objet de l'étude. Le système est séparé du reste de l'univers, appelé "*milieu extérieur*", par une surface fermée réelle ou fictive qui constitue son enveloppe.

Un système peut être le siège de transformations physico-chimiques ou bien évoluer sous l'action de paramètres extérieurs (température ou pression par exemple). Il se définit par la quantité de matière qu'il contient (sa masse), par l'état dans lequel se trouve cette matière, ainsi que par divers paramètres qui permettent de définir cet état.

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 système qui ne comporte qu'une phase est dit *homogène*, mais une même phase peut contenir plusieurs *constituants* (l'air est un mélange homogène des constituants oxygène, azote, eau, dioxyde de carbone etc...)

Si le système contient plusieurs phases il peut être *hétérogène*, même s'il ne contient qu'un seul constituant, si les différentes phases ne sont pas dans le même état (un verre d'eau contenant des cubes de glace, bien qu'il ne contienne que de l'eau).

Un système est *isolé* lorsqu'il ne peut rien échanger *avec le milieu extérieur* (enveloppe rigoureusement étanche) : ni matière, ni énergie sous quelque forme que ce soit;

s'il peut échanger de l'énergie mais pas de matière, il est *fermé*;

enfin s'il peut échanger à la fois de la matière et de l'énergie, il est *ouvert*

Un système est en *équilibre stable* si ses propriétés macroscopiques (masse, masse volumique, température, composition, pression, ..) restent constantes dans le temps. Des variations infinitésimales de l'une, ou plusieurs, de ses propriétés l'écartent de l'équilibre, mais des variations inverses le ramènent à son état initial. Dans le cas contraire, l'équilibre n'était pas stable : il était métastable (un mélange gazeux $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ à 300K et 1 atm. paraît stable; en fait il est métastable car une étincelle provoque une réaction chimique à caractère explosif)

.

I-2) Etat d'un système, variables 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 : masse, température, pression, concentrations des constituants dans les différentes phases, masse volumique, volume, indice de réfraction, pressions partielles des gaz dans les différentes phases gazeuses, etc.

Parmi ces paramètres caractéristiques que l'on appelle aussi *variables d'état*, certains dépendent de la quantité de matière à laquelle ils se rapportent, d'autres non.

Les variables d'état *extensives* dépendent de la quantité de matière : la masse, le volume etc. Ces variables sont additives.

Les variables *intensives* ne dépendent pas de la quantité de matière : la pression, la température etc. Contrairement aux variables extensives, les variables intensives ne sont pas additives.

En général les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes dans un système donné : elles sont fonction les unes des autres, c'est la raison pour laquelle on les appelle également *fonctions d'état*. Si l'on peut trouver une relation entre les fonctions d'état d'un système, cette relation est une équation d'état; ainsi, dans le cas des gaz parfaits, la relation entre les fonctions d'état que sont la température, la pression, le volume et le nombre de moles (autre manière d'exprimer la masse), s'écrit :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

où :

P est la pression du gaz (variable intensive) exprimée en Pascal (Pa);

V est le volume occupé par le gaz (variable extensive) exprimé en mètre cube (m³);

T la température thermodynamique (variable intensive) exprimée en Kelvin (°K); 0°C correspond à 273,15°K;

n est le nombre de moles du gaz (variable extensive);

R est la constante des gaz parfaits, exprimée en joules par degré et par mole ($R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

I-3) Evolution des systèmes thermodynamiques

Un **système isolé**, qui n'échange rien avec le milieu extérieur par définition, évolue *spontanément* vers un état d'équilibre stable selon un *processus naturel irréversible*; en effet, une fois l'équilibre stable atteint, compte tenu de ce qu'il ne peut rien échanger puisqu'il est isolé, rien ne peut plus se passer.

Dans le cas d'un système fermé qui n'échange pas de matière avec l'extérieur mais qui peut échanger 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, cela en fonction des valeurs de ses variables d'état, en échangeant de l'énergie avec le milieu extérieur;

- le système évolue *infiniment lentement selon une transformation quasi-statique* sous l'action du milieu extérieur avec lequel il échange de l'énergie, dans un processus *réversible* constitué d'une infinité d'états d'équilibre stables très voisins les uns des autres; durant cette transformation, le milieu extérieur, considéré comme infiniment grand, reste inchangé.

L'énergie s'échangeant au cours de la transformation des systèmes fermés se présente sous deux formes équivalentes qui n'ont pas exactement les mêmes propriétés :

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

- *l'énergie calorifique*.

I-4-1) Energie calorifique

L'énergie calorifique est liée aux notions de chaleur perçue et de température. La chaleur s'écoule toujours dans le même sens, des corps chauds vers les corps froids lorsque ces corps sont à des températures différentes, jamais l'inverse; les corps échangent de la chaleur jusqu'à ce que leurs températures respectives soient égales.

Si l'échange de chaleur est la conséquence d'une différence de température, d'une manière générale un échange de chaleur ne s'accompagne pas obligatoirement d'une différence de température. De la même façon, une différence de température n'est pas forcément due à un échange de chaleur : c'est ainsi que l'on définit les transformations *isothermes* (se produisant à température constante) et les transformations *adiabatiques* (se produisant sans échange de chaleur).

Les thermomètres usuels sont des instruments qui permettent de repérer les températures des corps par rapport à une référence.

L'énergie calorifique pouvant s'échanger entre deux systèmes ou entre un système et le milieu extérieur, il convient de choisir une *convention de signe* affectant les quantités de chaleur échangées. La convention retenue consiste à se placer du point de vue du système et à compter *positivement tout ce qui entre dans le système, négativement tout ce qui en sort.*

Lors des transferts de chaleur les systèmes peuvent voir leur température changer : on admet que la quantité de chaleur reçue par un corps (solide ou liquide) à pression constante (la situation est différente pour les gaz) se traduisant par une variation de température dT est de la forme :

$$dQ = m \cdot c \cdot dT$$

où m est la masse du corps et c sa *chaleur massique*, constante caractéristique du corps. Il convient de noter qu'en général c n'est pas indépendante de la température. Le produit ($m \cdot c$) s'appelle *capacité calorifique*.

La quantité de chaleur reçue par un système peut correspondre à un changement d'état physique; dans ce cas on peut écrire :

$$Q = M \cdot L$$

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

I-4-2) Travail mécanique

Par convention, comme dans le cas de la chaleur, la quantité de travail reçue par le système est positive si les forces de pression extérieure exercent un travail moteur :

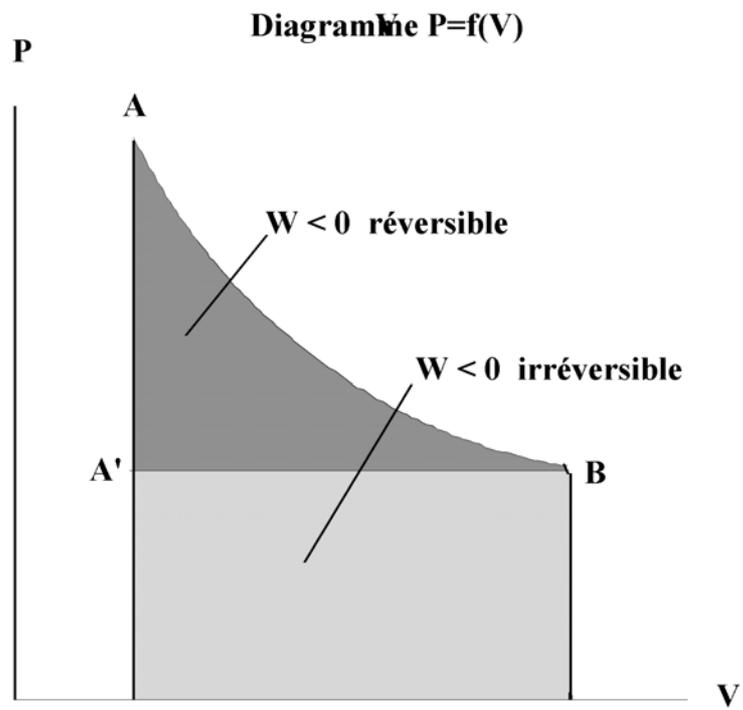
$$\mathbf{dW = - P_{ext} \cdot dV}$$

Si la pression extérieure reste constante pendant la transformation, on peut écrire :

$$\mathbf{W = - P_{ext} \cdot (V_B - V_A) \text{ ou } W = - P_{ext} \cdot \Delta V}$$

Le travail n'est pas une fonction d'état : lors d'une transformation quasi-statique ou non, ce qui précède montre que le travail reçu par le système ne dépend pas seulement des points extrêmes de la transformation A et B, mais aussi du chemin suivi lors du processus.

détente réversible ou irréversible, diagramme de Clapeyron



II/ Le premier principe de la thermodynamique

II-1) Énoncé 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.

Il faut rappeler en revanche que la quantité de chaleur et (ou) la quantité de travail échangées lors de la transformation dépendent directement du chemin suivi : chaleur et travail ne sont pas des fonctions d'état. Cependant leur somme est une fonction d'état.

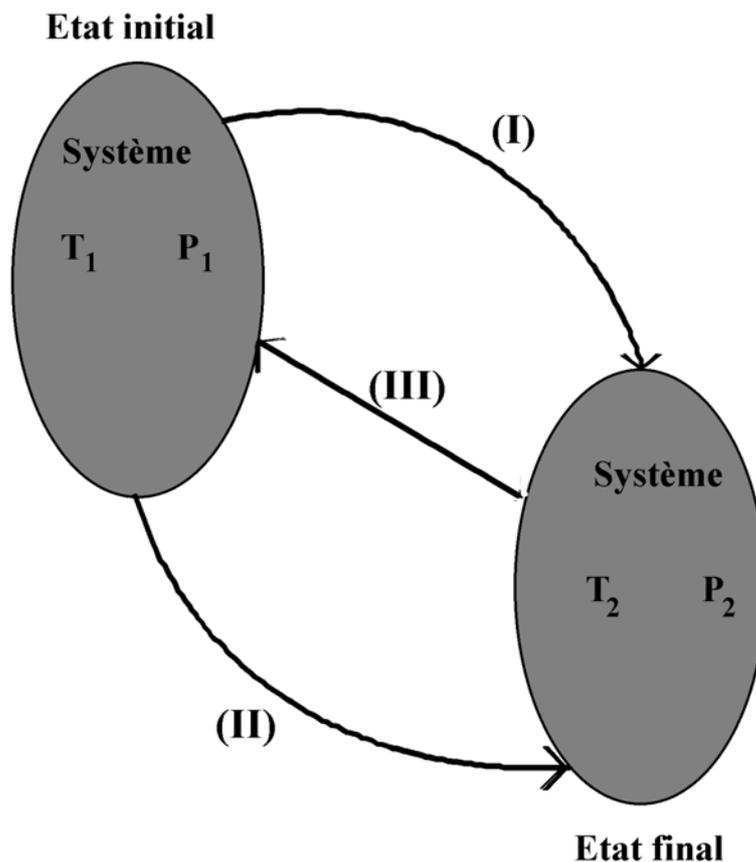
Le premier principe de la thermodynamique est également appelé « principe de l'état initial et de l'état final » ou encore « ***principe de la conservation de l'énergie*** ». Il affirme le caractère *indestructible* de l'énergie : lors de processus faisant évoluer les systèmes, les différentes formes d'énergie sont susceptibles de se transformer les unes dans les autres comme le travail en chaleur et réciproquement, par exemple.

Le premier principe de la thermodynamique ne se démontre pas, puisque c'est un principe, mais il faut accepter sa validité aussi longtemps que toutes ses conséquences sont vérifiées, sans aucune exception.

II-2) Energie interne U

Supposons qu'un système fermé subisse une transformation entre un état initial A et un état final B par deux chemins (1) et (2), puis un retour à l'état initial par le chemin (3); pour chaque évolution il est possible d'exprimer le travail et la chaleur reçus par le système :

- $W_1 + Q_1 =$ chemin (1) de A à B;
- $W_2 + Q_2 =$ chemin (2) de A à B;
- $W_3 + Q_3 =$ retour par le chemin (3) de B à A.



L'application du premier principe, principe de la conservation de l'énergie, à un cycle faisant passer le système de A à B puis de B à A, soit selon le chemin (1) soit selon le chemin (2) et retour, permet d'écrire :

$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$ et $W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$
d'où l'on déduit :

$$(\mathbf{W} + \mathbf{Q})_{\text{B}}^{\text{A}} = \text{constante}$$

La somme $(\mathbf{W} + \mathbf{Q})$ pour une transformation quelconque d'un système fermé a toujours la même valeur quelque soit le chemin suivi; on peut considérer qu'elle ne dépend que des points de départ et d'arrivée : 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 \mathbf{U} .

$$(\mathbf{W} + \mathbf{Q})_{\text{B}}^{\text{A}} = (\mathbf{U}_{\text{B}} - \mathbf{U}_{\text{A}})$$

La relation ci-dessus montre qu'on ne peut connaître la valeur absolue de l'énergie interne mais qu'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 :

$$\mathbf{dU = dW + dQ}$$

La fonction d'état énergie interne U , grandeur macroscopique, correspond à la *valeur moyenne* des états microscopiques qui caractérisent le système; elle peut être considérée comme la somme de toutes les énergies : potentielle, cinétique, de rotation, de vibration, etc... de toutes les particules élémentaires qui constituent le système.

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 *volume constant*, $dV = 0$ et $dW = 0$, on a alors : $dU = dQ$ et par conséquent

$$(U_B - U_A) = Q_v = m C_v \cdot dT$$

qui est dans ce cas particulier égal à la variation d'une fonction d'état et ne dépend pas du chemin suivi pour effectuer la transformation;

4) si la transformation est *réversible*, seul cas où $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ext}}$ constamment, on a :

$$\mathbf{dW} = - \mathbf{P} \cdot \mathbf{dV} \text{ et } \mathbf{dU} = \mathbf{dQ} - \mathbf{P} \cdot \mathbf{dV}$$

5) d'une manière générale : $dU \neq dQ - P \cdot dV$.

Remarque : 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 : on peut augmenter l'énergie interne d'un ressort en l'allongeant ou en le comprimant, mais aussi en le chauffant !

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 :

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

d'où l'on tire :

$$Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

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** :

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + \mathbf{P.V}$$

$$\text{Avec } \mathbf{H} = \mathbf{Q}_p = \mathbf{m C}_p \cdot \mathbf{dT}$$

La fonction enthalpie, tout comme la fonction énergie interne, ne peut être déterminée en valeur absolue : on ne peut mesurer que des variations au cours des transformations. Ses variations représentent la chaleur échangée à pression constante pour tous les processus, réversibles ou non.

La fonction enthalpie est particulièrement importante en chimie du fait que la majorité des réactions chimiques ont lieu sous la pression atmosphérique; elle est couramment employée en thermochimie et les valeurs numériques des variations d'enthalpie des principales substances sont tabulées.

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

$$\mathbf{dU = dQ_P + dW = C_P.dT - P.dV}$$

Or l'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit, pour une mole : $P.V = R.T$, d'où : $P.dV + V.dP = R.dT$

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

$$\mathbf{P.dV = R.dT = - dW}$$

$$D'où \mathbf{dU = C_V.dT = - R.dT + C_P.dT}$$

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

$$\mathbf{C_P - C_V = R}$$

Si l'on pose : $\gamma = C_P/C_V$, pour une mole de gaz parfait on a :
 $C_V = 3/2.R$ et $C_P = 5/2.R$, d'où : $\gamma = \mathbf{5/3}$.

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.

III-3) enthalpie de formation

Par définition on appelle « enthalpie standard de formation d'un composé », notée ΔH°_f , la variation d'enthalpie qui accompagne sa formation à partir **des corps simples dans l'état standard**.

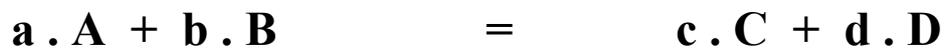
Par convention l'enthalpie standard de formation des éléments à l'état standard est nulle.

Par exemple l'enthalpie standard de formation du graphite est nulle, pas celle du diamant, bien qu'il s'agisse dans les deux cas du même élément carbone. Il est très important de bien préciser l'état dans lequel se trouve le corps lors de sa formation.

III-4) Loi de Hess : détermination indirecte des chaleurs de réaction

L'une des conséquences importantes du premier principe est la possibilité de calculer la chaleur d'une réaction chimique impossible à déterminer pratiquement.

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



On a

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

III-5) Relation entre Q_P et Q_V

Imaginons une réaction chimique entre gaz parfaits à température constante T . On démontre que :

$$Q_P = Q_V + \delta n \cdot R \cdot T$$

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

III-6) Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures

III-6-1) à volume constant

On a $Q_V = \Delta U$; les tables donnent les valeurs numériques dans les conditions standard, c'est à dire en général 298°K ; lorsque la réaction se produit à une température différente (T_2), il suffit de se servir du fait que l'énergie interne U est une fonction d'état qui ne dépend pas du chemin suivi pour faire la transformation.

On démontre alors que :

$$\Delta U_{298^\circ\text{K}} = \Delta U_{T_2} + \Delta T \cdot \Delta C_V$$

où ΔT représente la variation de température et ΔC_V la variation de capacité calorifique entre l'état initial et l'état final.

III-6-2) à pression constante

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

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

(loi de Kirchhoff)

III-7) Conclusion

Le premier principe de la thermodynamique indique que lorsqu'un système parcourt un cycle fermé la somme ($W + Q$) est nulle, ce qui a pour conséquence directe d'interdire l'existence de machines pouvant fonctionner indéfiniment sans emprunter d'énergie à l'extérieur.

Le premier principe permet de calculer des bilans énergétiques mais il ne permet pas de prévoir le sens d'évolution spontanée des systèmes; le fait qu'une réaction soit exothermique ne suffit pas pour affirmer qu'elle se produira spontanément : un mélange stoechiométrique d'hydrogène et d'oxygène ne réagit pas spontanément bien que la combustion soit fortement exothermique.

Nous verrons que c'est le *deuxième principe de la thermodynamique*, objet du chapitre suivant, 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 II : LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I/ Evolution spontanée des systèmes thermodynamiques et entropie

I-1) Evolution spontanée des systèmes thermodynamiques

La plupart des réactions chimiques se produisant dans la nature ont ce caractère spontané et irréversible : par exemple, l'oxydation des métaux ou la dissolution des sels minéraux.

Le premier principe de la thermodynamique permet de prévoir l'énergie mise en jeu au cours de ces transformations, mais aussi pour les transformations inverses, mais cependant ces réactions inverses n'ont jamais lieu spontanément.

Autrement dit, si le premier principe permet de calculer *a priori* les chaleurs de réaction, il ne peut pas *prévoir le sens* d'évolution d'un système.

L'expérience montre en effet que ce n'est pas parce qu'une réaction est exothermique qu'elle se produit à coup sûr.

I-2) Facteurs intensifs et extensifs des différentes formes d'énergie

L'énergie peut revêtir diverses formes : mécanique, potentielle, électrique, calorifique, gravifique, massique, etc... Dans tous les cas, on peut mettre l'expression d'une énergie sous la forme d'un produit de deux facteurs : un *facteur intensif* et un *facteur extensif*.

Par exemple, l'énergie mécanique, le travail, est le produit d'une pression par un volume, ou d'une force par une longueur; l'énergie électrique est le produit d'une tension par une charge; l'énergie potentielle est le produit d'un potentiel newtonien par une masse.

Dans tous les cas cités on peut remarquer que l'un des facteurs dépend de la *quantité de matière*, l'autre non. Le premier est dit « *facteur extensif* », l'autre est appelé « *facteur intensif* ». On peut aussi remarquer que les facteurs extensifs sont *additifs* et obéissent au *principe de conservation*. En outre, les facteurs intensifs imposent le sens au déplacement des facteurs extensifs, donc ils *imposent* aussi *le sens des échanges énergétiques*.

Prenons l'exemple de deux ballons renfermant chacun un certain volume de gaz parfait : le premier contient n_1 moles occupant le volume V_1 sous la pression P_1 ; le second contient n_2 moles dans le volume V_2 sous la pression P_2 , avec $V_1 > V_2$ et $P_1 < P_2$.

On réunit les deux ballons et l'on constate que le ballon le plus volumineux gonfle encore aux dépens du plus petit. La raison en est que le gaz du plus petit ballon est *plus comprimé* que celui du plus grand.

La conclusion est que c'est la pression qui impose le sens du déplacement du gaz, pas le volume. On en déduit que la pression est une *variable intensive* et que le volume est un *facteur extensif* qui dépend de la quantité de matière.

c'est le gaz comprimé qui impose le sens du déplacement : si tel n'était pas le cas, on n'arriverait jamais à gonfler un pneu avec une pompe.

I-3) Entropie

Pour ce qui concerne l'énergie calorifique, le facteur intensif est la température puisque c'est la différence de température qui impose le sens des échanges de chaleur. La question se pose de savoir quelle est la nature du facteur extensif de cette forme d'énergie, liée à la quantité de matière.

Par analogie avec l'énergie mécanique, si l'énergie calorifique peut se décomposer en deux facteurs, l'un étant la température, facteur intensif, l'autre est précisément cette variable extensive :

$$dW = P \cdot dV$$

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

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

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 à la température constante T (fonction d'état elle aussi).

Si un système échange une quantité de chaleur dQ_{rev} avec une source de chaleur, sa variation d'entropie est dS ; si on fait la transformation inverse, la source de chaleur récupère cette même quantité de chaleur dQ_{rev} aux dépens du système : celui-ci est revenu à son état initial, donc l'entropie est bien une fonction d'état.

L'entropie se conserve au cours des échanges réversibles de chaleur se faisant par contact direct entre deux systèmes. dS est de même signe que dQ_{rev} ce qui signifie que l'entropie perdue par un système est gagnée par l'autre. Cela reste valable s'il s'agit d'un échange entre un système et le milieu extérieur : l'entropie perdue par le système est gagnée par le milieu extérieur (et réciproquement).

$$dS_{\text{ext}} = - dQ_{\text{rev}} / T$$

La conséquence très importante est qu'au cours de la transformation réversible du système la variation totale d'entropie de l'univers est *nulle* puisque :

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{syst}} + dS_{\text{ext}} = (dQ_{\text{rev}} / T) + (- dQ_{\text{rev}} / T) = 0$$

Dans tout ce qui précède nous avons supposé que le système évoluait selon un processus réversible. Que se passerait-il lors d'une transformation irréversible?

Prenons l'exemple d'un corps que l'on chauffe de T à T' à volume constant de deux façons différentes :

- en utilisant une infinité de sources de chaleur à des températures infiniment voisines les unes des autres s'échelonnant de T à T' , l'écart infinitésimal de température entre deux sources voisines valant dT ;

- en utilisant directement une source de chaleur à la température T' ;

Dans les deux cas l'état initial et l'état final sont identiques et la variation d'entropie est la même puisque c'est une fonction d'état caractérisant le système.

Pour la transformation réversible (premier processus) on peut écrire :

$$dQ_{\text{rev}} = C_V \cdot dT \quad \text{et} \quad dS = dQ_{\text{rev}} / T = C_V \cdot dT / T$$

$$Q_{\text{rev}} = \int_T^{T'} C_V \cdot dT \quad \text{et} \quad \Delta S = \int_T^{T'} C_V \cdot \frac{dT}{T}$$

si C_V est indépendante de la température dans l'intervalle T à T' on a:

$$\Delta S = C_V \cdot \text{Ln}(T' / T)$$

L'augmentation d'entropie du système est compensée par la diminution de même valeur de l'entropie des sources de chaleur car dans ce cas $\Delta S_{\text{tot}} = 0$.

Pour la transformation irréversible, la variation d'entropie du système est la même, mais la variation d'entropie de la source de chaleur unique est différente puisque l'échange de chaleur s'opère à T' :

$$Q_{\text{irrev}} = \int_T^{T'} C_v \cdot dT = C_v (T' - T)$$

Comme T' , la température de la source de chaleur reste constante, on peut écrire :

$$\Delta S_{\text{ext}} = Q_{\text{irrev}} / T' = - C_v \cdot (T' - T) / T'$$

et la variation d'entropie totale de l'univers vaut :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = C_v \cdot \ln(T' / T) - C_v \cdot (T' - T) / T' \neq 0$$

On peut montrer que $\Delta S_{\text{syst}} > -\Delta S_{\text{ext}}$, d'où l'on déduit qu'au cours de la transformation irréversible le système a gagné plus d'entropie que la source n'en a perdu. Comme il n'y a pas d'autres échanges cela signifie qu'*une certaine quantité d'entropie a été créée*.

Cette conclusion est fondamentale : au cours des transformations réelles, ou lors des évolutions spontanées irréversibles des systèmes, de l'entropie est créée. L'entropie, variable extensive de l'énergie calorifique, au contraire des autres variables extensives des autres formes d'énergie, est susceptible d'être créée, *jamais détruite* : elle ne satisfait pas au principe de conservation. C'est cette propriété remarquable qui fait de l'énergie calorifique une forme d'énergie à part.

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. Cependant il faut encore préciser que :

$$\Delta S = \int \delta Q / T \quad \textbf{n'est valable que pour une transformation}$$

réversible.

On peut mettre la variation d'entropie sous forme d'une somme de deux termes :

$$\Delta S = (\Delta S_{\text{ext}} + \Delta S_i)$$

où ΔS_{ext} représente la variation d'entropie due aux échanges avec l'extérieur et ΔS_i représente l'entropie *créée*.

II/ Enoncé du deuxième principe

Imaginons un système *isolé* qui évolue spontanément selon un *processus naturel irréversible* d'un état initial défini vers un état final également parfaitement défini : comme le système est isolé, il ne peut rien échanger avec l'extérieur, ni travail, ni chaleur, ni aucune autre forme d'énergie, ni matière; et comme on vient de le voir, il y a *création d'entropie* tandis que la variation d'entropie du milieu extérieur est *nulle* au cours de la transformation du système.

Si le même système évolue du même état initial vers le même état final selon un *processus réversible*, son entropie reste constante, celle du milieu extérieur aussi il n'y a aucune variation d'entropie.

On peut déduire de ce qui précède que *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).

Le deuxième principe de la thermodynamique peut s'exprimer mathématiquement par :

$$\Delta S_i \geq 0$$

$\Delta S_i = 0$ pour un processus réversible;

$\Delta S_i > 0$ pour un processus irréversible.

II-1) Entropie et désordre moléculaire

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

A l'état solide on sait que le cristal de chlorure de sodium est constitué d'un empilement régulier d'ions Na^+ et d'ions Cl^- , chaque ion occupant une position bien définie avec un environnement parfaitement déterminé. Le cristal est une portion de l'univers donnant une image de l'ordre parfait.

Dans la solution aqueuse la situation est très différente : chaque ion, positif ou négatif, s'entoure de six molécules d'eau et chaque *ion hydraté* se déplace dans la solution de manière *aléatoire, désordonnée*, au gré des chocs avec les autres ions hydratés voisins. Si l'on veut décrire la solution avec le même degré de précision que le cristal parfait, il faut être capable de donner, à chaque instant, les diverses coordonnées, vitesses et directions de déplacement de chaque ion constituant la solution.

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

L'entropie est du même coup une mesure du *degré d'information* sur le système : plus elle est faible, plus on est capable de connaître le système précisément.

On en déduit qu'une création d'entropie correspond obligatoirement à une perte d'information.

Au *zéro absolu* (0°K) il n'existe qu'*une seule façon* de décrire un cristal parfait, car non seulement les ions occupent des positions fixes parfaitement définies dans l'espace, mais de plus ils ne vibrent plus; dans ces conditions, l'entropie est *nulle*.

C'est l'expression du *troisième principe* de la thermodynamique qui fonde l'échelle des températures thermodynamiques ou *échelle Kelvin* et qui définit des *entropies absolues*.

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.

Remarque :

Seul *l'état macroscopique* peut être parfaitement défini par les grandeurs thermodynamiques telles que les fonctions d'état : volume, température, pression, masse, concentration, etc... En d'autres termes les grandeurs thermodynamiques ne décrivent que des *comportements collectifs* des entités constitutives des systèmes, jamais le comportement individuel de l'une de ces entités. On ne peut pas par exemple parler de la température ou de la pression *d'une molécule* de gaz parfait.

II-2) Calculs d'entropie

II-2-1) 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 :

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

II-2-2) 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 :

$$\Delta S^{\circ}_T = \sum S^{\circ}_T(\text{P}) - \sum S^{\circ}_T(\text{R})$$

avec P= produits

R= réactifs