

Chimie Générale

Chapitre XII

Deuxième principe de la thermodynamique Évolution des systèmes

A - Deuxième principe

L'existence de la fonction entropie S

L'entropie S est une **fonction d'état** liée au **désordre**.

C'est une fonction statistique qui dépend du nombre d'états microscopiques différents que peut atteindre le système à l'équilibre dans un état macroscopique donné (T, P, n fixées). Plus ce nombre est grand, plus l'entropie du système est élevée.

Exemple :

Système isolé : récipient clos contenant un liquide et une capsule d'encre.



Rupture de la capsule (on relâche une contrainte)



L'encre se répand dans tout le récipient et se mélange au liquide (transformation naturelle irréversible) : **le désordre et l'entropie augmentent.**



Premier postulat du 2e principe :

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie.

La variation ΔS de cette fonction dans une transformation d'un état initial à un état final se décompose en deux termes :

$$\Delta S = S_f - S_i = \Delta_e S + \Delta_c S$$

Quantité d'entropie due aux échanges de chaleur Q (transferts thermiques) avec le milieu extérieur.

Quantité d'entropie créée au sein du système.

Pour une **transformation élémentaire**, la variation infinitésimale d'entropie s'écrit :

$$dS = \delta_e S + \delta_c S$$

entropie d'échange



création interne d'entropie

Deuxième postulat du 2e principe :

(c'est ce postulat qui en fait un principe d'évolution)

L'entropie créée au sein d'un système est toujours positive ou nulle :

$$\delta_c S \underset{\text{rév}}{\overset{\text{irrév}}{\geq}} 0$$

$\delta_c S > 0$: transformation réelle spontanée donc irréversible, la création d'entropie interne fait croître l'entropie du système.

$\delta_c S = 0$: transformation réversible donc fictive passant par une suite infinie d'états d'équilibre (ou système à l'équilibre)

Troisième postulat du 2e principe :

L'entropie d'échange (ou de transfert) s'écrit, pour une transformation élémentaire monotherme ($T_{\text{ext}} = \text{cste}$) :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

δQ est la quantité de chaleur (transfert thermique) échangée avec le milieu extérieur au cours de la transformation élémentaire.

Remarque : un transfert de travail ne génère pas de variation d'entropie.

Résumé du 2e principe et conséquences :

La variation de l'entropie du système pour une transformation élémentaire monotherme s'écrit :

$$dS = \delta_e S + \delta_c S \quad \text{d'où}$$
$$\left(\frac{\delta Q}{T_{ext}} \right) \quad (\geq 0)$$

$$dS \underset{rév}{\overset{irrev}{\geq}} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

Unités : Q est en J et T en K, donc S est en J.K⁻¹.

Résumé du 2e principe et conséquences :

Pour un **système isolé**
(pas de chaleur échangée avec l'extérieur : $Q = 0$)
soumis à une transformation réelle **irréversible**,
 $\Delta S > 0$

donc **l'entropie du système ne peut que croître**
et le désordre ne peut qu'augmenter.

Remarque 1 : l'univers est un système isolé et son entropie augmente.

Remarque 2 : L'entropie d'un système peut diminuer ($\Delta S < 0$) à condition que l'entropie du milieu extérieur augmente d'une quantité supérieure.

B - L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

1 - 3^{ème} principe de la thermodynamique ou principe de Nernst

Pour tout corps pur à la **température absolue (0 K)**,
l'entropie molaire standard du corps est nulle
(ordre parfait : un seul état microscopique possible) :

$$S_m^\circ (0 \text{ K}, P^\circ) = 0$$

Conséquence : on peut calculer l'entropie molaire standard S_m° de tout corps pur à n'importe quelle température en se servant du deuxième principe.

Ordres de grandeur de l'entropie molaire standard à 25 °C (température habituelle des tables de données) :

Corps purs solides : $S_m^\circ < 10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Corps purs liquides : S_m° entre 10 et 100 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Corps purs gazeux : S_m° entre 100 et 200 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

2 - Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

Définition :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{dS^\circ}{dx}$$

variation élémentaire d'entropie
avancement élémentaire

Unité de $\Delta_r S^\circ$: **J.K⁻¹.mol⁻¹** (*par mole d'avancement*)

Variation de l'entropie standard au cours d'une réaction chimique pour un avancement final x_f :

$$\Delta S^\circ = x_f \cdot \Delta_r S^\circ$$

Calcul de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r S^\circ = \sum S_m^\circ(\textit{produits}) - \left[\sum S_m^\circ(\textit{réactifs}) \right]$$

C - L'enthalpie libre G

Cette nouvelle fonction d'état est introduite afin de prévoir l'évolution d'un système au cours d'une réaction chimique.

Définition de l'enthalpie libre:

$$G = H - TS$$

Unité de G : J (joule)

Définition de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \frac{dG}{dx}$$

variation élémentaire de G
avancement élémentaire

Variation de l'enthalpie libre au cours d'une réaction chimique pour un avancement final x_f :

$$\Delta G = x_f \cdot \Delta_r G$$

Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Unités :

$\Delta_r H^\circ$ en $J.mol^{-1}$

T en K (température à laquelle s'effectue la réaction)

$\Delta_r S^\circ$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Unité de $\Delta_r G^\circ$: $J.mol^{-1}$

D - Condition d'évolution et équilibre d'un système

1 - Variation élémentaire de G à température et pression constantes

Soit une transformation élémentaire à pression constante
($P = \text{cste}$) et température constante ($T = \text{cste} = T_{\text{ext}}$).

Rappels : $dS = \delta_e S + \delta_c S$ avec $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$
 $dH = \delta Q = T \cdot \delta_e S$ à $P = \text{cste}$

$$G = H - T \cdot S$$

$$dG = dH - T \cdot dS \quad \text{à } T = \text{cste}$$

$$dG = T \cdot \delta_e S - T \cdot (\delta_e S + \delta_c S)$$

$$dG = -T \cdot \delta_c S$$

avec $\delta_c S \geq 0$ et $T > 0$ donc

$$dG \begin{matrix} \text{irrev} \\ \leq \\ \text{rév} \end{matrix} 0$$

2 - Enthalpie libre de réaction à température et pression constantes

$$\Delta_r G = \frac{dG}{dx} \quad \text{où } x \text{ est l'avancement de la réaction}$$

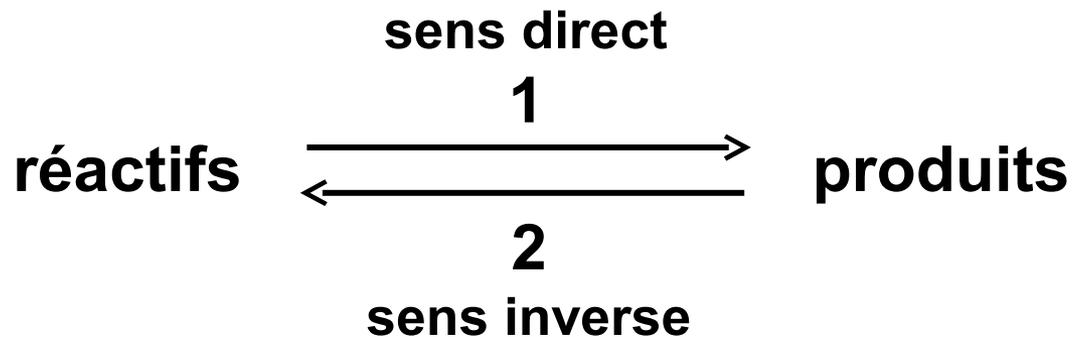
$$dG = \Delta_r G \cdot dx \quad \text{et} \quad dG \leq 0$$

donc

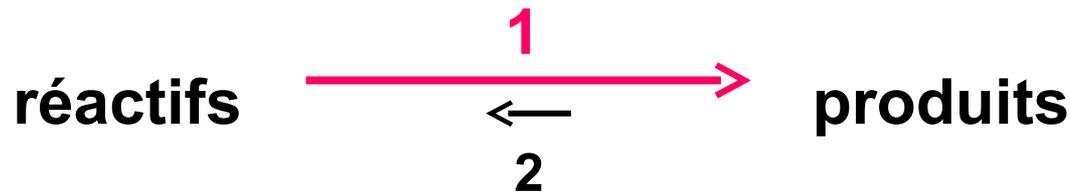
$$\Delta_r G \cdot dx \stackrel{\text{irrev}}{\leq} \stackrel{\text{rév}}{0}$$

3 - Enthalpie libre de réaction et évolution d'un système en réaction à T et P cste.

On étudie la réaction :



a) La réaction est **spontanée** (réelle donc irréversible)
dans le sens direct 1 : $dx > 0$



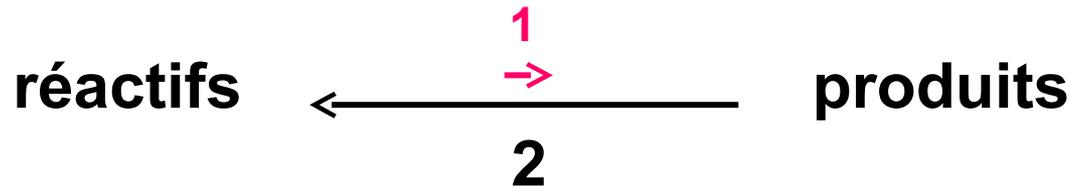
$$\Delta_r G \cdot dx < 0$$

impose

$$\Delta_r G < 0$$

Remarque : la réaction est dite « exergonique ». Ce terme est utilisé en biochimie, mais rarement en chimie où on lui préfère le terme « spontanée ».

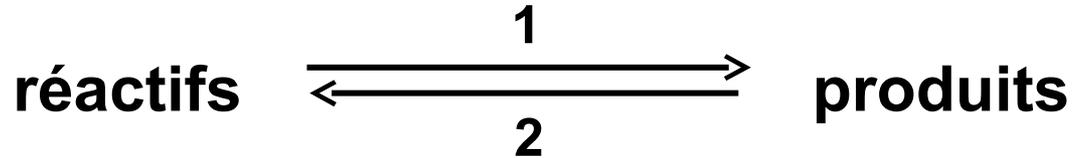
b) La réaction est :
non spontanée (limitée) dans le sens direct 1
spontanée (irréversible) dans le sens inverse 2 : $dx < 0$



$\Delta_r G \cdot dx < 0$ impose $\Delta_r G > 0$

Remarque : la réaction est dite « endergonique ». Ce terme est utilisé en biochimie, mais rarement en chimie où on lui préfère le terme « non spontanée ».

c) La réaction est à l'équilibre (donc réversible)

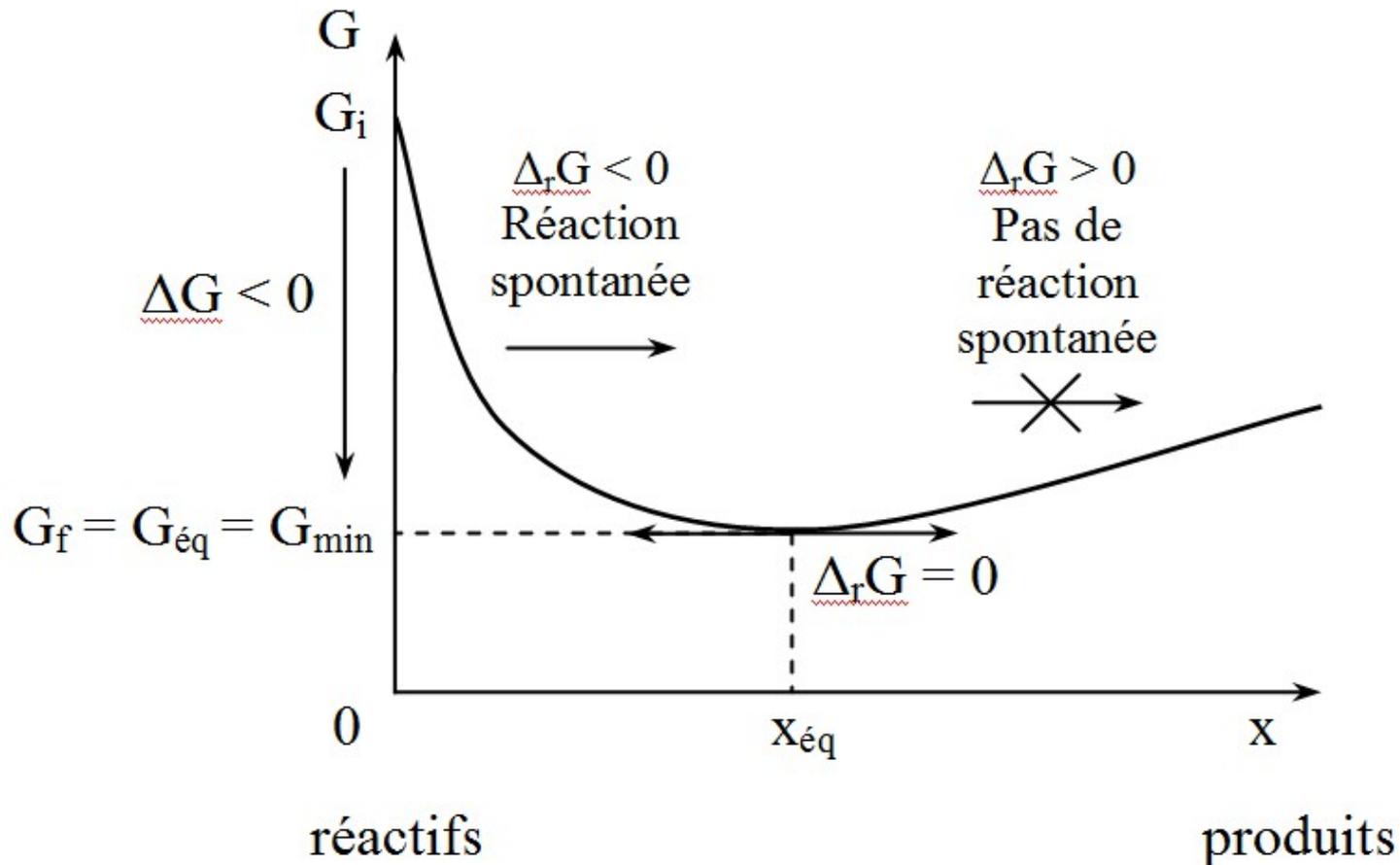


$\Delta_r G \cdot dx = 0$ quelque soit la valeur de dx
autour de l'équilibre
donc :

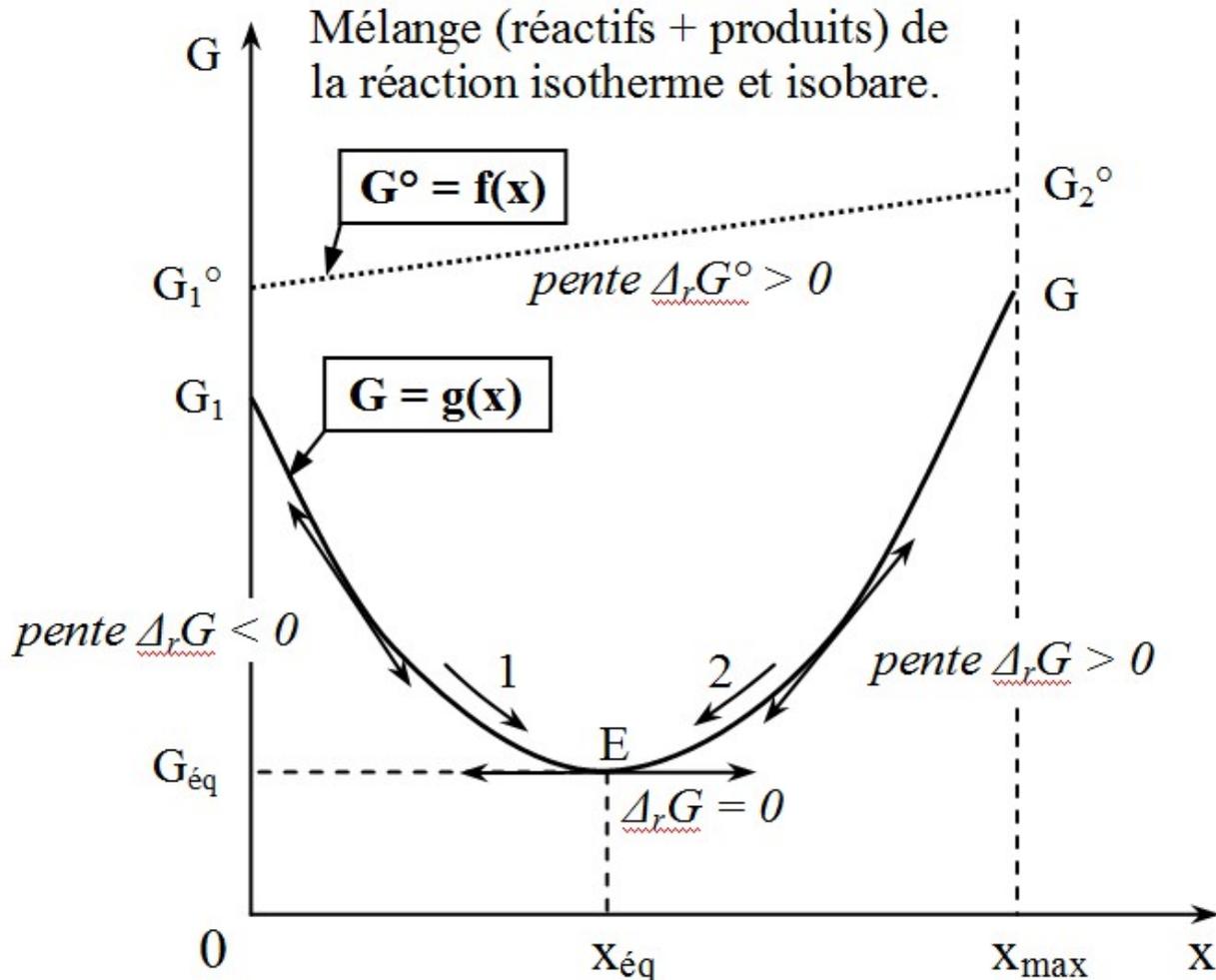
$$\Delta_r G = 0 \quad \text{équilibre}$$

4 - Variations de l'enthalpie libre du système en réaction à T et P constantes, graphe $G = f(x)$

$\Delta_r G$ est la pente de la tangente en chaque point.

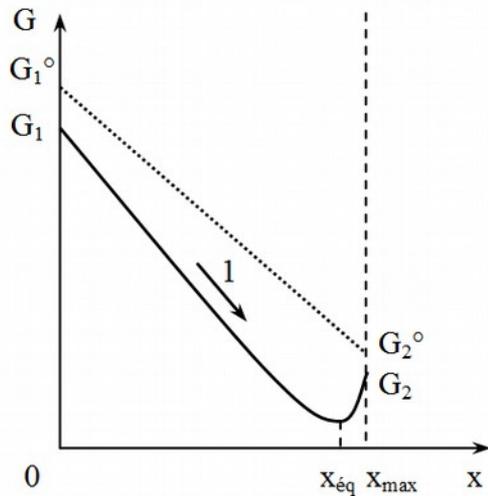


5 - Utilisation de l'enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$



**Remarque : Deux cas particuliers
d'une réaction quantitative (quasi-totale) et
d'une réaction très limitée (quasi-impossible)
(on se limitera toujours à ces 2 cas)**

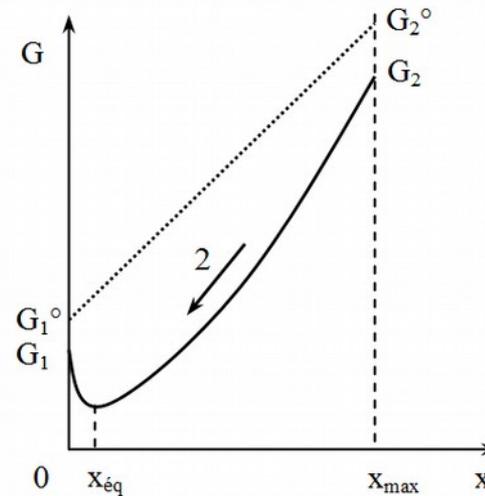
Réaction quantitative



$\Delta_r G^\circ \ll 0 \implies x_{\text{éq}} \approx x_{\text{max}}$
 Réaction quantitative (quasi-totale)
 dans le sens 1
 et $\Delta_r G \approx \Delta_r G^\circ$ pour $x < x_{\text{éq}}$

$$\Delta_r G \approx \Delta_r G^\circ \ll 0$$

Réaction très limitée



$\Delta_r G^\circ \gg 0 \implies x_{\text{éq}} \ll x_{\text{max}}$
 Réaction très limitée dans le sens 1
 (quantitative dans le sens 2)
 et $\Delta_r G \approx \Delta_r G^\circ$ pour $x > x_{\text{éq}}$

$$\Delta_r G \approx \Delta_r G^\circ \gg 0$$

6 - Réactions simultanées ou couplées

(très utiles en biochimie : couplage enzymatique)

Supposons qu'il existe deux réactions possibles (1) et (2) dans le système.

L'enthalpie libre G du système dépend donc, à T et P fixées, des avancements x_1 et x_2 des deux réactions.

La variation de l'enthalpie libre standard du système s'écrit, pour une transformation élémentaire :

$$dG = \Delta_r G_1 \cdot dx_1 + \Delta_r G_2 \cdot dx_2$$

Imaginons que la 1^{ère} réaction soit spontanée ($\Delta_r G_1 < 0$) et que la 2^{ème} ne le soit pas ($\Delta_r G_2 > 0$), mais qu'en valeur absolue, l'enthalpie de réaction de la première soit supérieure à celle de la seconde, alors $dG < 0$ et les deux réactions s'effectuent ensemble.