

# Le deuxième principe de la thermodynamique

Marie-Paule Bassez  
<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb>

# PLAN

1. Le deuxième principe de la thermodynamique
2. La variation d'entropie accompagnant la détente isotherme réversible d'un gaz parfait
3. La variation d'entropie quand la température varie
4. L'entropie de changement d'état
5. Le troisième principe de la thermodynamique
6. Le sens de l'évolution des réactions
7. Les fonctions d'état énergie libre  $A(F)$  et enthalpie libre  $(G)$
8. Les expressions différentielles pour une transformation réversible
9. Les relations de Gibbs-Helmholtz
10. La variation de l'enthalpie libre avec la pression
11. Le potentiel chimique d'un corps pur
12. Les relations de Maxwell
13. L'énergie interne d'un gaz parfait au cours d'une transformation isotherme

# 1. Le deuxième principe de la thermodynamique

Il a été introduit pour expliquer la spontanéité d'une transformation, le sens spontané de l'évolution. Une **transformation spontanée** est une transformation qui a une tendance naturelle à se produire.

## Transformation spontanée et enthalpie

Certaines transformations spontanées sont très rapides.

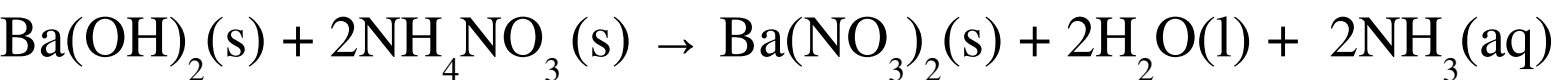
ex: réaction de précipitation quand NaCl et  $\text{NO}_3\text{Ag}$  sont mélangés.

Certaines sont extrêmement lentes. ex: transformation du diamant en graphite.

Comme l'avait déjà observé Marcellin Berthelot (français 1827-1907) vers 1860:

« toutes les réactions fortement exothermiques sont spontanées ».

Mais certaines enthalpies de réactions spontanées sont nulles ou positives (réactions endothermiques) ex: (Carole et Donald McQuarrie p777)



hydroxyde de baryum      nitrate d'ammonium

L'énergie absorbée par ce système fait diminuer la température de  $\sim 20^\circ\text{C}$ .



La réaction est spontanée et endothermique. En effet, si de l'eau est placée entre l'erlenmeyer de l'expérience et un support en bois, elle gèle.

Donc: **Le dégagement de chaleur ( $\Delta_r H < 0$ ) n'est pas le critère de spontanéité d'une réaction.** Une grandeur supplémentaire est à considérer: l'**entropie**.

### **Transformation spontanée et entropie**

« Il existe une fonction d'état  $S$  appelée entropie, telle que, pour une transformation élémentaire, sa variation soit:  **$dS = \delta S_e + \delta S_i$**

**$\delta S_e$**  = **variation de l'entropie** due aux **échanges** (énergie et matière) entre le système et le milieu extérieur.

**$\delta S_i$**  = **variation de l'entropie** due à la transformation produite par les **processus irréversibles internes** au système. C'est une variation d'entropie due à la création d'entropie à l'intérieur du système lors d'une transformation spontanée. Une réaction est irréversible si elle ne revient pas spontanément à son état initial.

$S$  est une fonction d'état.

- $\delta S_e = ?$

**Système isolé** (ni matière, ni énergie échangée):  $\delta S_e = 0$

Cas du système adiabatique, thermiquement isolé, sans échange de matière.

**Système fermé:**  $\delta S_e = \delta Q_e / T = (dU + PdV) / T$

**Système ouvert:**  $\delta S_e = (dU + PdV) / T + \delta S_e(\text{matière})$

- $\delta S_i = ?$        $\delta S_i \geq 0$  jamais  $< 0$

C'est pourquoi le deuxième principe s'appelle aussi **principe d'évolution**.

- Si la **transformation est réversible**,  $\delta S_i = 0$  et la température de l'échange est aussi celle du système, donc  $dS = \delta S_{e, \text{rév}} = \delta Q_{\text{rév}} / T$

La variation d'entropie d'un système est égale à l'énergie échangée, de façon réversible, sous forme de chaleur, divisée par la température du transfert.

Si la **transformation est réversible à P cte**,

$$\delta Q_{\text{rév}} = dH = C_p dT \quad \text{et} \quad dS = C_p dT / T$$

C'est Rudolph Clausius (allemand, 1822-1888) en 1865, qui, en se basant sur les réflexions de Sadi Carnot, introduisit la fonction d'état entropie,  $S$ , pour un processus réversible.



• De manière générale,  $dS = \delta Q_e / T + \delta S_i$

pour un **système isolé**:  $dS = \delta S_i$      $\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0$     car  $\delta S_i \geq 0$ .

**Donc: l'entropie d'un syst. isolé ↑ au cours d'une transf. irréversible (spontanée) ( $\delta S_i > 0$  et  $dS > 0$ ) et reste constante au cours d'une transformation réversible ( $\delta S_i = 0$  et  $dS = 0$ ).**

**2ème principe: Une transformation spontanée s'accompagne d'une augmentation de l'entropie totale de l'Univers (système isolé).**



La fondation de la maison de la chimie a été créée en 1927 à l'occasion du centenaire de la naissance de M. Berthelot. Hôtel construit en 1708.  
<http://www.maisondelachimie.com/historique>

# La notion d'entropie est liée à la notion de désordre

Un processus qui entraîne une distribution plus aléatoire des particules dans l'espace conduit à **une augmentation du désordre et donc de l'entropie**.

- Si  $V \uparrow$  à  $T$  ct, les molécules se déplacent dans un volume plus grand, le désordre  $\uparrow$  et l'entropie  $S \uparrow$ .
- Si  $T \uparrow$  à  $P$  ct, l'agitation thermique  $\uparrow$ , le désordre  $\uparrow$ ,  $S \uparrow$ .

**Thermodynamique statistique:**  $S = k_B \ln \Omega$  relation de Boltzmann

$\Omega$  = le nombre d'états microscopiques qui correspondent à l'état macroscopique dont l'entropie est  $S$ .

$k_B$  = constante de Boltzmann.  $R = k_B N_A$   $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Un système isolé évolue spontanément vers l'état de probabilité maximale.

**Thermodynamique classique:** "Un système isolé évolue spontanément vers l'état d'entropie maximale."

## 2. La variation d'entropie accompagnant la détente isotherme réversible d'un gaz parfait

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$$

Il est inutile d'ajouter  $(\partial U / \partial P)dP$ , car pour un gaz parfait, l'équation d'état relie P, V et T. Donc P n'est pas une variable indépendante. On peut choisir le couple (V,T) ou (P,T) comme variables indépendantes.

•  $(\partial U / \partial V)_T = 0$  expérience de Joule pour les gaz parfaits.

•  $dT = 0$  car la transformation est isotherme.

Donc  **$dU = 0$**   $\delta Q = -\delta W = P.dV = (nRT/V).dV$

$$Q_{\text{rév}} = \int_i^f (nRT/V).dV = nRT. \ln(V_f / V_i)$$

$$dS = \delta S_e + \delta S_i$$

transformation réversible:  **$\delta S_i = 0$**  donc  $dS = \delta S_e = \delta Q_{\text{rév}} / T$

$$\Delta S = \int_i^f \delta Q_{\text{rév}} / T = (1/T) \int_i^f (nRT/V).dV$$

$$\Delta S = nR. \ln(V_f / V_i)$$



### 3. La variation d'entropie quand T varie

transformation réversible:  $\Delta S = \int_i^f \delta Q_{\text{rév}} / T$

- Si  $P = \text{cte}$ , la réversibilité est alors thermique.

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad \delta Q_p = C_p dT \quad \text{et} \quad \Delta S = \int_i^f C_p dT / T$$

si  $C_p$  est indépendant de  $T$ ,  $\Delta S = C_p \int_i^f dT / T = C_p \ln (T_f / T_i)$

sinon  $C_p$  peut, par ex. être de la forme  $C_p = a + bT + cT^{-2}$ , il faut laisser  $C_p$  à l'intérieur de l'intégrale et l'intégrer.

- Si  $V = \text{cte}$   $\delta Q_v = C_v dT$  et  $\Delta S = C_v \ln (T_f / T_i)$

### 4. L'entropie de changement d'état

$$\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} / T_{\text{fus}} = \text{entropie de fusion}$$

# 5. Le troisième principe de la thermodynamique

En 1906, Nernst proposa une origine pour l'entropie:

**" à 0K, l'entropie des corps purs cristallins parfaitement ordonnés = 0"**

$$S(0K) = 0$$

A 0K, il n'y a aucun désordre.

## 6. Le sens de l'évolution des réactions

- Si  $\Delta_r H < 0$ : enthalpie des produits < enthalpie des réactifs.

La réaction est dite "énergétiquement favorisée".

Si  $\Delta_r S \sim 0$ , la réaction évolue dans le sens d'une diminution de l'énergie.

- Si  $\Delta_r H \sim 0$ , la réaction évolue dans le sens d'une augmentation de l'entropie.
- Si  $\Delta_r H < 0$  et  $\Delta_r S > 0$ , le processus est favorisé à la fois du point de vue énergétique et du point de vue entropique. Il se produit spontanément.
- Si  $\Delta_r H$  et  $\Delta_r S$  se compensent?

Il y a 100 ans, J. Willard Gibbs a introduit la fonction **G**, **énergie de Gibbs** ou **enthalpie libre**: à T ct,  **$G = H - T \cdot S$**  et  **$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$**

(C'est l'enthalpie qui reste quand on a enlevé l'énergie correspondant à l'entropie à la température T).

**Une réaction ou un système évolue spontanément** dans le sens où son enthalpie libre devient minimale, donc dans le sens où  **$\Delta_r G < 0$** .

(attention, on lit aussi « énergie libre de Gibbs »)

## 7. Les fonctions d'état A (F) et G

A (arbeit) ou F (free energy) = énergie de **Helmholtz** ou **énergie libre**

G = **énergie de Gibbs** ou **enthalpie libre**.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, UICPA, note A.

Mais attention, l'affinité chimique d'un système en réaction est aussi notée A .

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

Les fonctions A et G sont liées aux 2 principes, par l'intermédiaire de U, H et S.

## 8. Expressions différentielles pour une transformation réversible

- $dU = \delta W + \delta Q = -P dV + TdS$   $dU = -P dV + TdS$

$$dU = (\partial U / \partial V)_S dV + (\partial U / \partial S)_V dS$$

$$P = -(\partial U / \partial V)_S \quad T = (\partial U / \partial S)_V$$

- $H+dH=U+dU+(P+dP).(V+dV); dH=dU+P_i dV+VdP_i=-P_e dV+TdS+P_i dV+VdP_i$

$$dH = VdP + TdS \quad \text{car réversible donc } P_e = P_i \quad dH = VdP + TdS$$

$$dH = (\partial H / \partial P)_S dP + (\partial H / \partial S)_P dS$$

$$V = (\partial H / \partial P)_S \quad \text{et} \quad T = (\partial H / \partial S)_P$$

- $dA = dF = dU - d(TS) = -P dV + TdS - TdS - SdT$   **$dA = -PdV - SdT$**

$$dA = (\partial A / \partial V)_T dV + (\partial A / \partial T)_V dT$$

$$\mathbf{P = - (\partial A / \partial V)_T \text{ et } S = - (\partial A / \partial T)_V}$$

- $dG = dH - d(TS) = VdP + TdS - TdS - SdT$   **$dG = VdP - SdT$**

$$dG = (\partial G / \partial P)_T dP + (\partial G / \partial T)_P dT$$

$$\mathbf{V = (\partial G / \partial P)_T \text{ et } S = - (\partial G / \partial T)_P}$$

## **9. Les relations de Gibbs -Helmholtz**

- **1ère relation de Gibbs-Helmholtz:**  $G = H - TS$   $G = H + T (\partial G / \partial T)_P$

- **2ème relation de Gibbs-Helmholtz:**  $A = U - TS$   $A = U + T (\partial A / \partial T)_V$

**Relation de Gibbs-Helmholtz:**  $\partial(G/T) / \partial T = (\partial G / \partial T) \cdot (1/T) + G \cdot (-1/T^2)$

or:  $G = H + T (\partial G / \partial T)_P$  donc  $(\partial G / \partial T) = G / T - H / T$

on remplace:  $\partial(G/T) / \partial T = (G / T - H / T) \cdot (1/T) + G \cdot (-1/T^2) = -H / T^2$

$$\mathbf{\partial(G/T) / \partial T = -H / T^2} \quad \mathbf{\partial(\Delta_r G/T) / \partial T = -\Delta_r H / T^2}$$

## 10. Variation de l'enthalpie libre avec la pression

- $dG = VdP - SdT$  à T constant,  $dT = 0$   $dG = VdP$
- ou: à T constant:  $V = (\partial G / \partial P)_T$   $dG = V \cdot dP$

$$\Delta G = \int_i^f V \cdot dP$$

pour un liquide: V varie peu avec P et  $\Delta G = V \cdot \Delta P$  (sauf en géothermochimie)

pour un gaz parfait:  $\Delta G = nRT \int_i^f dP / P = nRT \cdot \ln (P_f / P_i)$

## 11. Potentiel chimique d'un corps pur

par définition:  $\mu = (\partial G / \partial n)_{T,P} =$  potentiel chimique

**= enthalpie libre molaire partielle de l'espèce ou constituant i.**

$\mu$  indique comment l'enthalpie libre varie quand une espèce i est ajoutée au système.

$$\mu = (\partial G / \partial n)_{T,P} = G_m$$

$$\Delta G_m = RT \cdot \ln (P_f / P_i)$$

$$G_m - G_m^0 = RT \cdot \ln (P / P^0)$$

donc:  $\Delta\mu = \mu - \mu^0 = RT \cdot \ln (P / P^0)$

Le potentiel chimique d'un corps pur s'exprime:

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln (P / P^0)$$

## [ 12. Les relations de Maxwell

paragraphe 8:  $dU = TdS - PdV$        $P = - (\partial U / \partial V)_S$        $T = (\partial U / \partial S)_V$

$dU$  étant une différentielle totale exacte, les dérivées secondes croisées sont égales. Donc:  $(\partial T / \partial V)_S = - (\partial P / \partial S)_V$       1ère relation de Maxwell

Les 3 autres relations de Maxwell sont obtenues à partir des fonctions H, A et G:

$$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$$

$$(\partial S / \partial P)_T = - (\partial V / \partial T)_P$$

Ces relations permettent de démontrer:

$$(\partial U / \partial V)_T = [T (\partial P / \partial T)_V - P]$$

$$(\partial H / \partial P)_T = - [T (\partial V / \partial T)_P + V]$$

$$C_P - C_V = \alpha^2 VT / \kappa_T \quad \text{avec} \quad \alpha = (1/V) \cdot (\partial V / \partial T)_P$$

(coefficient d'expansion thermique isobare ou de dilatation isobare)

$$\kappa_T = - (1/V) \cdot (\partial V / \partial P)_T \quad \text{et} \quad \kappa_S = - (1/V) \cdot (\partial V / \partial P)_S$$

(coefficient de compressibilité isotherme)

(coefficient de compressibilité adiabatique)

# 13. L'énergie interne d'un gaz parfait au cours d'une transformation isotherme

- $dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$  (1)

$$dU = TdS - PdV \quad (2)$$

- S est une fonction d'état; donc:  $dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$  (3)

- (2) + (3) :  $dU = T (\partial S / \partial T)_V dT + T (\partial S / \partial V)_T dV - PdV$

$$dU = T (\partial S / \partial T)_V dT + [T (\partial S / \partial V)_T - P] dV \quad (4)$$

- (1) + (4) :  $(\partial U / \partial V)_T = [T (\partial S / \partial V)_T - P]$

- 3ème relation de Maxwell:  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$

$$(\partial U / \partial V)_T = [T (\partial P / \partial T)_V - P]$$

- pour un gaz parfait:  $(\partial P / \partial T)_V = nR/V = P/T$

$$(\partial U / \partial V)_T = T.P/T - P = 0$$

- de même  $(\partial U / \partial P)_T = 0$  (d'après Boutin et al. 1997)

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

**L'énergie interne d'un gaz parfait ne varie pas au cours d'une transformation isotherme.**