

Chapitre 9: Thermodynamique

Le second principe :

entropie - enthalpie libre

- *Entropie d'un corps pur*
- *Entropie de réaction*
- *Enthalpie libre de formation d'un corps pur*
- *Enthalpie libre d'un corps en solution*
- *Enthalpie libre de réaction*
- *Constante d'équilibre*
- *Représentations graphiques (Ellingham)*



Thermodynamique: second principe

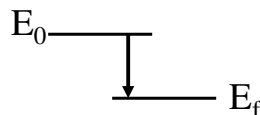
Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

1

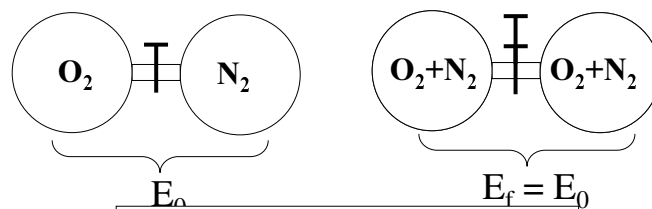
Ordre et désordre (1)

Rappel: 1er principe = conservation d'énergie

- En mécanique, tendance à évoluer vers un minimum énergétique



- En physique et en chimie: condition non suffisante



E = constante mais désordre ↗



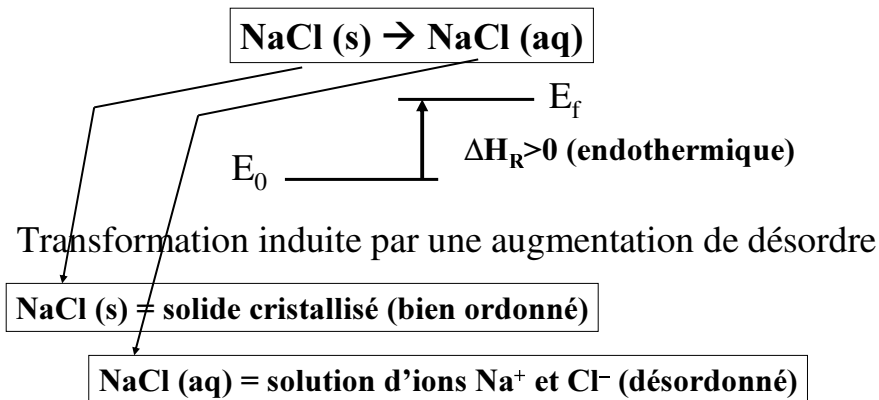
Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

2

Ordre et désordre (2)

Dissolution de NaCl dans de l'eau



E ↗ et désordre ↗



Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

3

Fonction entropie

2^e principe: *tout système tend spontanément vers une augmentation de désordre.*

⇒ *définition du désordre d'un corps pur: l'entropie S_i*

Ordre parfait: $S=0$ Substance parfaitement cristallisée à 0K

Désordre ↗ quand T ↗ : $dS = \frac{c_p}{T} dT$ et $\Delta S = \frac{L_v}{T_{eb}}$

Définition : *entropie standard d'un corps pur à 298K:*

$$S_{i,298}^0 \text{ J/mol.K} \quad (\text{v.tables})$$

et $S_{i,T} = S_{i,298}^0 + \int_{298}^T \frac{c_p}{T} \cdot dT$ (sans transformations de phases)



Thermodynamique: second principe

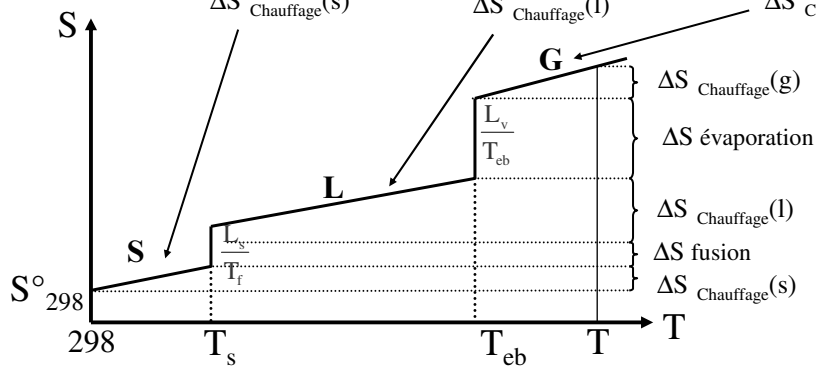
Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

4

Entropie d'un corps à une température

Cas général où $T > T_{Eb}$

$$S_{i,T} = S_{i,298}^0 + \underbrace{\int_{298}^{T_s} \frac{c_{p,i}(s)}{T} \cdot dT + \frac{L_s}{T_f}}_{\Delta S_{\text{Chauffage}}(s)} + \underbrace{\int_{298}^{T_{eb}} \frac{c_{p,i}(l)}{T} \cdot dT + \frac{L_v}{T_{eb}}}_{\Delta S_{\text{Chauffage}}(l)} + \underbrace{\int_{298}^{T_f} \frac{c_{p,i}(g)}{T} \cdot dT}_{\Delta S_{\text{Chauffage}}(g)}$$



ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

5

Entropie d'un système

- L'entropie d'un système est égale à la somme des entropies des constituants du système et tient compte de leur quantité.
- Si un système est constitué de c constituants i , et s'il y a n_i moles de chaque constituant i ,

$$S_T = \sum_{i=1}^{i=c} n_i S_{i,T}$$

- Rappel: l'entropie d'un corps pur à $T=298K$ (v.tables)

$$S_{i,298}^0 \quad (\text{J/mol.K})$$

ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

6

Variation d'entropie - entropie de réaction

Rappel: l'entropie d'un système $S_T = \sum_{i=1}^{i=c} n_i S_{i,T}$

Réaction: Agents $\rightarrow$ Produits

$$\Delta S_{R,T} = \sum n_i S_{i,T}(\text{produits}) - \sum n_j S_{j,T}(\text{agents})$$

Application: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta S_{R,298} = (S_{\text{CO}_2}^0 + 2S_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (S_{\text{CH}_4}^0 + 2S_{\text{O}_2}^0)$$

$$\Delta S_{R,298} = (213,5 + 2 \times 69,9) - (186 + 2 \times 204,8) \\ = -242,3 \text{ J/K}$$

Le désordre diminue (on forme de l'eau liquide)



Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

7

Spontanéité de réaction (1): variation d'enthalpie libre (ΔG)

Conditions favorisant une transformation:

- diminution de l'enthalpie ($\Delta H_R < 0$)
- augmentation de l'entropie ($\Delta S_R > 0$)

• **Si ces deux conditions sont satisfaites**

$\Rightarrow$ transformation est spontanée

• **Si aucune de ces deux conditions sont satisfaites,**

$\Rightarrow$ transformation n'est pas spontanée

• **Si l'une seule de ces deux conditions est satisfaite,**

$\Rightarrow$ spontanéité de la réaction évaluée par le signe
de la variation d'enthalpie libre

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



Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

8

Spontanéité de réaction (2): variation d'enthalpie libre (ΔG)

• **Définition: fonction enthalpie libre** $G = H - TS$ (J)

• **Variation d'enthalpie libre à T constant:** $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (J)

Si $\Delta H < 0$ et si $\Delta S > 0$ $\Delta G < 0 \Rightarrow$ réaction spontanée

Si $\Delta H > 0$ et si $\Delta S < 0$ $\Delta G > 0 \Rightarrow$ réaction non spontanée

Condition de spontanéité: $\Delta G < 0$ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$

c-à-d: $\Delta H < T \Delta S$

Et si l'une seule de ces deux conditions est satisfaite?

Si $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$ ou si $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$



Spontanéité de réaction (3): variation d'enthalpie libre (ΔG)

Condition de spontanéité:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad \text{ou} \quad \Delta H < T \Delta S$$

Si $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$ et si $\Delta H < T \Delta S$ **réaction spontanée**

La diminution d'enthalpie l'emporte sur
la diminution d'entropie (de désordre)

Si $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$ et si $\Delta H < T \Delta S$ **réaction spontanée**

L'augmentation d'enthalpie est compensée par
une augmentation d'entropie (de désordre)



Exemple mélange de gaz : $O_2 + N_2$ spontanéité

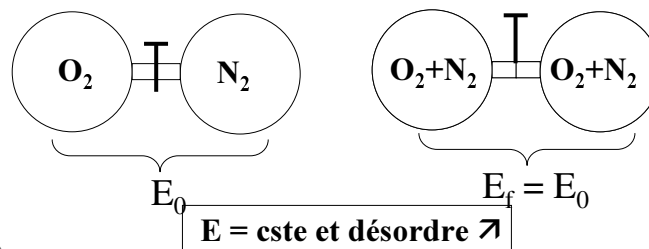
Condition de spontanéité:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad \text{ou} \quad \Delta H < T \Delta S$$

Exemple 1

Les deux ballons contenant O_2 et N_2

- $\Delta H = 0$ mais $\Delta S > 0$ car système ordonné au départ



ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

11

Exemple de dissolution $NaCl$ dans H_2O

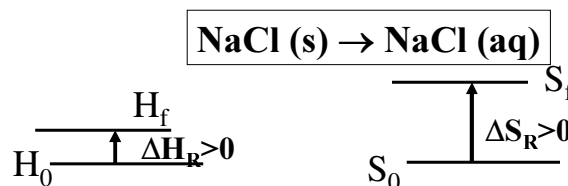
Condition de spontanéité:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad \text{ou} \quad \Delta H < T \Delta S$$

Exemple 2

La dissolution de $NaCl$ dans l'eau :

- $\Delta H > 0$ mais $\Delta S \gg 0$ car système ordonné au départ



Transformation induite par une augmentation de désordre

ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

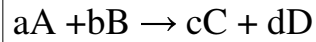
12

Sens des réactions - équilibre

Soit la réaction: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\Delta G_R < 0$$

la réaction est spontanée dans le sens

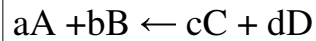


$$\Delta G_R > 0$$

la réaction n'est pas spontanée dans le sens

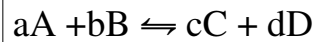


mais bien dans le sens inverse



$$\Delta G_R = 0$$

la réaction est à l'équilibre



Enthalpie libre d'un corps (1)

- Enthalpie libre d'un corps pur i :

$$\text{à } 298\text{K, } G_{i,298}^0 = H_{i,298}^0 - TS_{i,298}^0 \quad \text{à } T \text{ K, } G_{i,T}^0 = H_{i,T} - TS_{i,T}$$

- Enthalpie libre d'un corps i dans un mélange:

Soit x_i la fraction molaire de ce corps dans le mélange

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln x_i$$

Pour le corps pur, $x_i = 1$ et on retrouve bien $G_{i,T} = G_{i,T}^0$

G_i s'appelle aussi le potentiel chimique du corps i dans le mélange



Enthalpie libre d'un corps (2)

- Etat standard thermodynamique : $x_i = 1$ $G_{i,298}^0$

- *Enthalpie libre d'un corps i dans un mélange:*

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln x_i$$

- *en mélange gazeux:* $x_i = \frac{p_i}{P}$ et $G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln \frac{p_i}{P}$

Pour les gaz, à état standard à 298K:
et pour une pression $P = 1 \text{ atm}$

$$x_i = \frac{p_i}{1} = p_i$$

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln \frac{p_i}{1} \quad \text{donc, à } P = 1 \text{ atm: } G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln p_i$$



Enthalpie libre d'un corps (3)

- Etat standard thermodynamique : $x_i = 1$ $G_{i,298}^0$

- *Enthalpie libre d'un corps i dans un mélange:*

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln x_i$$

- *en solution liquide:* $c_i = \frac{n_i}{V}$

Pour les solutions, état standard à 298K:
la solution de concentration 1 mol/dm^3 en i

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln c_i$$



Enthalpie libre d'un corps i dans un mélange : résumé

$$G_{i,T} = f(G_{i,T}^0, \text{composition})$$

• CAS GENERAL

• *Etat standard* $T = 298\text{K}$

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln x_i$$

$$\text{si } x_i = 1$$

• *Pour un mélange gazeux*, $x_i = \frac{p_i}{P}$
à $P = 1 \text{ atm}$

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln p_i$$

$$\text{si } p_i = P = 1 \text{ atm}$$

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0$$

• *Pour une solution liquide*, $c_i = \frac{n_i}{V}$

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + RT \cdot \ln c_i$$

$$\text{si } c_i = 1 \text{ mol/dm}^3$$



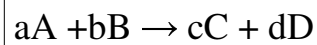
Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

17

Enthalpie libre de réaction

Soit la réaction:



$$G_{A,T} = G_{A,T}^0 + RT \cdot \ln x_A$$

$$G_{C,T} = G_{C,T}^0 + RT \cdot \ln x_C$$

$$G_{B,T} = G_{B,T}^0 + RT \cdot \ln x_B$$

$$G_{D,T} = G_{D,T}^0 + RT \cdot \ln x_D$$

$$\Delta G_R = (cG_{C,T}^0 + cRT \cdot \ln x_C) + (dG_{D,T}^0 + dRT \cdot \ln x_D)$$

$$- (aG_{A,T}^0 + aRT \cdot \ln x_A) - (bG_{B,T}^0 + bRT \cdot \ln x_B)$$

$$\Delta G_R = cG_{C,T}^0 + dG_{D,T}^0 - aG_{A,T}^0 - bG_{B,T}^0$$

$$+ cRT \cdot \ln x_C + dRT \cdot \ln x_D - aRT \cdot \ln x_A - bRT \cdot \ln x_B$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \cdot \ln \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$



Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

18

Enthalpie libre de réaction et constante d'équilibre

- *Hors équilibre:*

$$\Delta G_R \neq 0$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

avec $\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = \Phi$

- *À l'équilibre:* $\Delta G_R = 0 = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{X_{C,eq}^c \cdot X_{D,eq}^d}{X_{A,eq}^a \cdot X_{B,eq}^b}$

$$\Delta G_R = 0$$

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln \frac{X_{C,eq}^c \cdot X_{D,eq}^d}{X_{A,eq}^a \cdot X_{B,eq}^b}$$

⇒ *à l'équilibre*
 Φ prend valeur de K_T

$$K_T = \frac{X_{C,eq}^c \cdot X_{D,eq}^d}{X_{A,eq}^a \cdot X_{B,eq}^b} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$$

ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

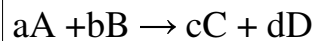
19

Réaction spontanée ou à l'équilibre

$$\Delta G_R < 0$$

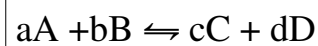
$$\text{ou } \Delta G_R = 0$$

Soit une réaction chimique,
spontanée $\Delta G_R < 0$



$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad \Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0$$

Si réaction à l'équilibre,



$$\Delta G_R = 0$$

$$K_T = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$$

⇒

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_R^0}{RT} = -\frac{\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$$

ULB

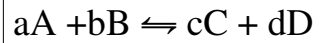
Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

20

Equilibres en solution

Soit l'équilibre:



$$\Delta G_R = 0$$

En solution, on a

$$[i] = \frac{n_i}{V} \quad (\text{mol/dm}^3)$$

donc

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{mol/dm}^3)^{a+b-c-d}$$

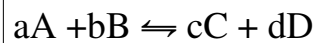
et

$$K_T = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$$



Equilibres en phase gazeuse

Soit l'équilibre:



Pour l'état gazeux:

on considère que l'état de référence à **298K** (état standard)
à l'état pur correspond à une pression de **1 atmosphère**, on a:

$$K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (\text{atm}^{a+b-c-d})$$

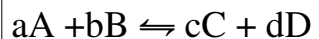
Or, $p_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT \quad (\text{atm})$ et $\frac{n_i}{V} = [i] \quad (\text{mol/dm}^3)$

donc $K_P = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot RT^{(c+d-a-b)} = K_C \cdot RT^{(c+d-a-b)}$

et $K_P = K_C \cdot RT^{(c+d-a-b)}$



Variation d'enthalpie libre : résumé



• CAS GENERAL

$$K_T = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}}$$

• Pour une solution liquide, $[i] = \frac{n_i}{V}$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

• Pour un mélange gazeux, $p_i = x_i \cdot P$

à $P = 1 \text{ atm}$

$$K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

$$K_P = K_c \cdot RT^{(c+d-a-b)}$$

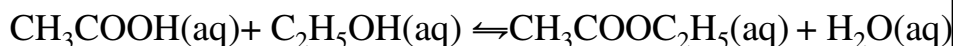
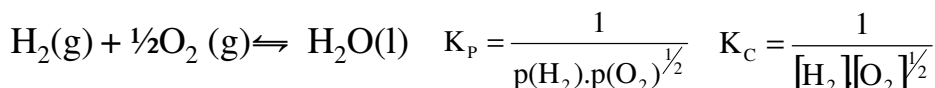
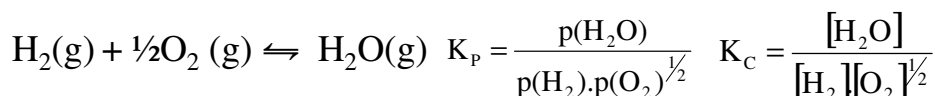
ULB

Thermodynamique: second principe

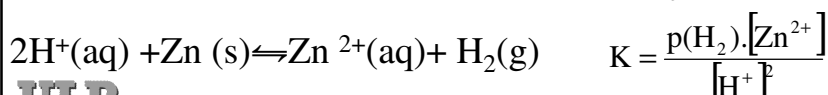
Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

23

Exemples de réactions en solutions et en milieu hétérogène



$$K_C = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$



ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

24

Diagrammes d'Ellingham: $\Delta G_R = f(T)$

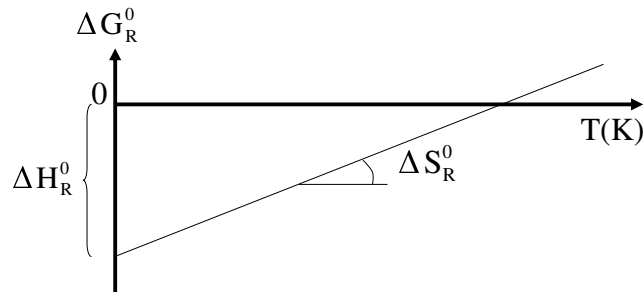
Métal + $1\text{O}_2 \rightleftharpoons$ Oxyde métallique

Rappel

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

Comme ΔH_R^0 et ΔS_R^0 varient peu en fonction de T,

ΔG_R^0 varie linéairement en fonction de T



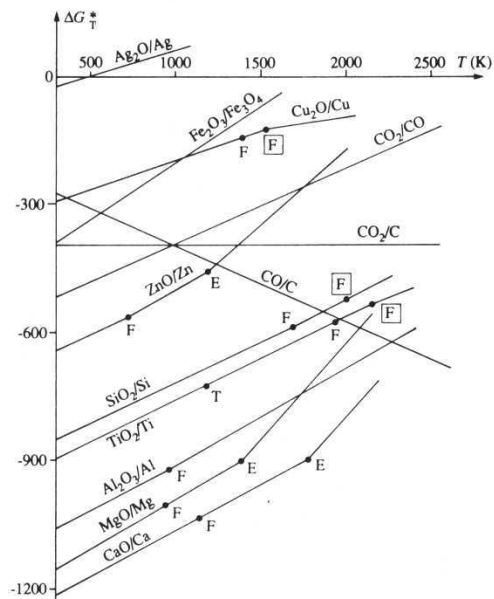
ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

25

Diagramme d'Ellingham



ULB

Thermodynamique: second principe

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

26

Chapitres choisis de Chimie Générale

Cours manuscrit: Hon.Prof. A.Fontana
Animation Powerpoint: Dr.Sc. C.G.Jung

afontana@ulb.ac.be cgjung@ulb.ac.be

Université Libre de Bruxelles (ULB)
Solvay Business School - Centre Emile Bernheim (CEB)
50, Av.F.D.Roosevelt CP 145/1– B1050 Bruxelles

<http://www.ulb.ac.be/soco/ceb>

