

## II – DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le 2<sup>ème</sup> principe postule l'existence d'une variable extensive d'un système thermodynamique appelée **entropie** « S » dont les variations sont exprimées par:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

### Remarque : Cas d'un système isolé

Pour une transformation cyclique « S » étant une fonction d'état,

- On a  $\Delta S = 0$  c'est-à-dire que « S » ne dépend pas du chemin suivie, mais elle dépend de l'état initiale et l'état finale.
- $\Delta S > 0 \Rightarrow$  la transformation est dite irréversible.

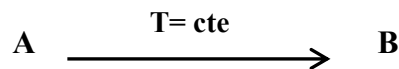
### II-1. Variation d'entropie dans les transformations réversibles

#### a) Changement d'état : Variation d'entropie avec la variation de phase

Par exemple, évaporation de 1 mole de H<sub>2</sub>O à 100°C donc :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{L_{vap}}{T_{vap}} \quad \text{cal/k ou j/k ou ... ..}$$

#### b) Variation d'entropie avec la variation de pression à une température constante (T= cte)



$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et on a} \quad \Delta U = W + Q = n \times C_v \times \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W \Rightarrow Q = \int P dV \Rightarrow \delta Q = P dV$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{P dV}{T} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = \int nR \frac{1}{V} dV = nR \int \frac{1}{V} dV \quad \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

c) Variation d'entropie avec la variation de température à une pression constante (P=cte)

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int n C_p \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

d) Variation d'entropie pour une transformation isochore (V=cte)

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int n C_V \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

## II.2. Variation d'entropie dans les réactions chimiques

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_i S^\circ (\text{produits}) - \sum n_j S^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta S^\circ (\text{corps solides}) = 0$$

## II.3. Variation d'entropie dans les réactions chimiques avec la variation de la température T

$$\Delta S_r^\circ (T_2) = \Delta S_r^\circ (T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta n C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta n C_p = \sum n C_p (\text{produits}) - \sum n C_p (\text{réactifs})$$

## II.4. L'énergie libre « F » et l'enthalpie libre « G »

A cause de la difficulté d'utiliser le 2ème principe de la thermodynamique c'est-à-dire, on ne peut pas calculer  $\Delta S$  pour un système non isolé donc on a voulu préciser la spontanéité des réactions chimiques ou non spontanée c'est pour ça on à ajouter d'autre fonction d'état telle que « F » et « G »

$$F = U - T \times S \Rightarrow \Delta F = \Delta U - T \times \Delta S \leq 0$$

$$G = H - T \times S \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \times \Delta S \leq 0$$

- Si  $\Delta G < 0 \Rightarrow$  la transformation est irréversible  $\Rightarrow$  la transformation est spontanée.
- Si  $\Delta G = 0 \Rightarrow$  la transformation est réversible.
- Si  $\Delta G > 0 \Rightarrow$  la transformation est impossible.

## II.5. Variation d'enthalpie libre « $\Delta G$ » dans les réactions chimiques

$$\Delta G_r^\circ = \sum n_i \Delta G_f^\circ (\text{produits}) - \sum n_j \Delta G_f^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{corps simples}) = 0$$

### Résumé du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

	$W$	$Q$	$\Delta U$	$\Delta H$	$\Delta S$
<b>Isobare</b> (P=cte)	$-P(V_f - V_i)$	$nC_p(T_f - T_i)$	$nC_V(T_f - T_i)$	$nC_p(T_f - T_i)$	$n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
<b>Isochore</b> (V= cte)	<b>0</b>	$nC_V(T_f - T_i)$	$nC_V(T_f - T_i)$	$nC_p(T_f - T_i)$	$n C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$
<b>Isotherme</b> (T = cte)	$-nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$+nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	<b>0</b>	<b>0</b>	$nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
<b>Adiabatique</b>	$\frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$	<b>0</b>	$nC_V(T_f - T_i)$	$nC_p(T_f - T_i)$	<b>0</b>

Dr : KAABI Ilhem.