

1) Enoncé du 3^{ème} Principe, l'entropie absolue à zéro Kelvin (0K)**1. Enoncé du 3^{ème} principe de la thermodynamique**

L'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle à la température absolue nulle soit :

$$S(\text{corps pur cristallisé}, 0\text{K}) = 0.$$

Ce troisième principe permet de connaître les entropies de façon absolue.

L'entropie S de tous les corps purs est nulle à la température de 0 K :

$$S_{i, 0\text{K}} = 0$$

On peut imaginer qu'à cette température tous les corps purs, corps simples ou corps composés, qui sont dans l'état solide, sont parfaitement ordonnés.

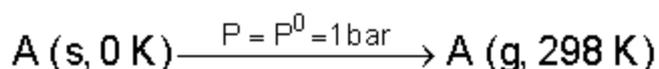
La signification de ce principe est qu'il n'y a aucun désordre dans un cristal pur à $T = 0\text{ K}$.

Remarques.

- Si le cristal présente des défauts (lacunes, interstitiels, dislocations...) : $S_m^\circ(0\text{ K}) > 0$.
- Si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques, $S_m^\circ = 0$ pour la forme la plus stable.

2) L'entropie absolue molaire standard d'un corps pur $S_{298\text{K}}^0$

L'entropie absolue standard $S_{A, 298\text{K}}^0$ d'un **corps pur A** à la température de 298 K est la variation d'entropie ΔS de la transformation suivante effectuée dans des **conditions réversibles** et sous la **pression de 1 bar**. Si l'on suppose que l'espèce A est dans l'état gazeux à 298 K, on peut écrire :



$$\Delta S = S_{A, \text{g}, 298\text{ K}}^0 - S_{A, \text{s}, 0\text{ K}}^0$$

$$S_{A, \text{s}, 0\text{ K}}^0 = 0$$

$$\Delta S = S_{A, \text{g}, 298\text{ K}}^0$$

La variation d'entropie est égale à l'entropie de l'**état final** diminuée de celle de l'**état initial** qui est nul (**troisième principe**).

Les entropies absolues standard s'expriment en J mol^{-1} .

3) L'entropie absolue molaire standard à T Kelvin (TK)

$$\begin{array}{ccc}
 \text{A} & \xrightarrow{\Delta_r S^\circ} & \text{A} \\
 \text{état initial} & & \text{état final} \\
 T_{\text{initiale}} = 0 \text{ K} & & T_{\text{finale}} = T
 \end{array}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{final}} - S^\circ_{\text{initial}} = S^\circ_T(\text{A}) - S^\circ_0(\text{A}) = S^\circ_T(\text{A}) - 0 = S^\circ_T(\text{A})$$

Entropie molaire absolue à la température T
Entropie molaire absolue à zéro Kelvin (T = 0 K)

L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température T

4) L'entropie absolue molaire standard S_T d'un (solide, liquide, gaz) pur

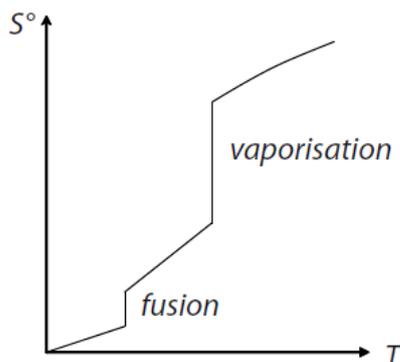
Il est possible de matérialiser sur un diagramme l'évolution de l'entropie d'un corps pur en fonction de T. Comme son entropie est nulle à zéro kelvin, on peut ainsi calculer sa valeur absolue. L'entropie est la seule fonction d'état thermodynamique, calculable.

Le troisième principe qui détermine une origine pour l'entropie, permet d'attribuer une entropie molaire absolue à un corps pur à toute température.

A pression constante :

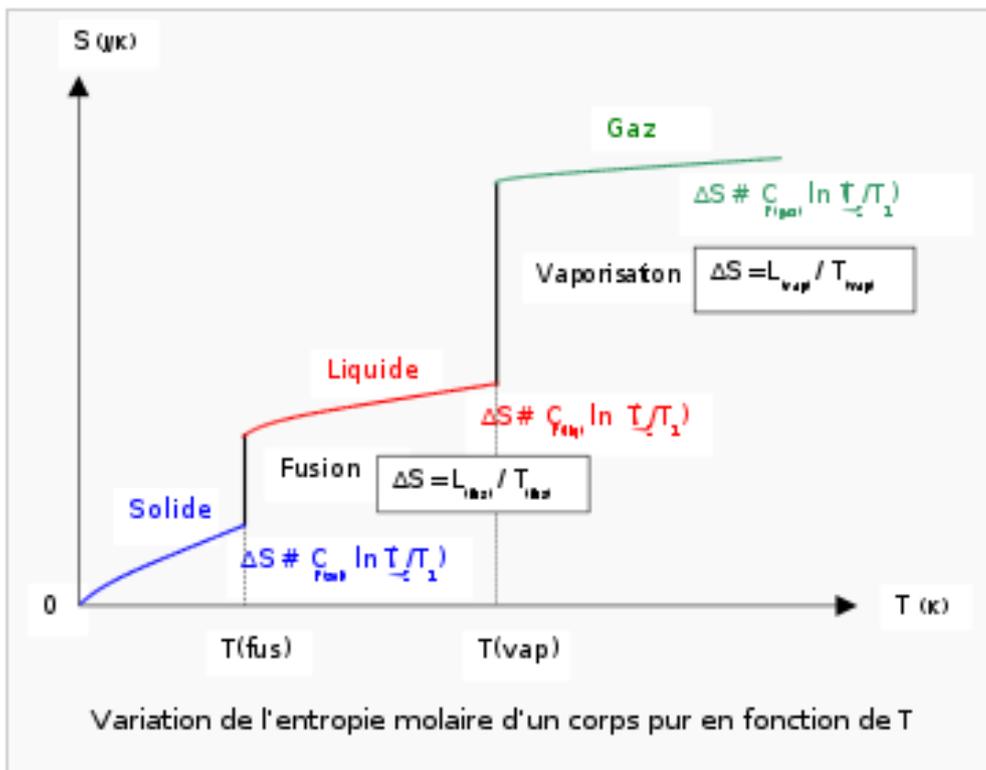
$$\Delta S_m = S_{m,T} - S_{m,T_0=0} = S_{m,T} = \int_0^T \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$$

L'entropie molaire absolue d'un corps pur à une température T quelconque peut donc être calculée à partir de l'état initial (T = 0 K, $S_0 = 0$) jusqu'à la température T.



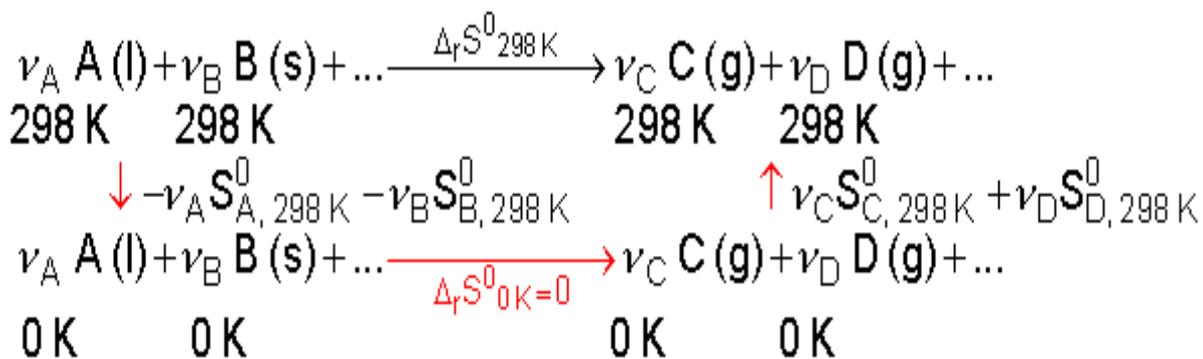
On prendra en compte les transformations suivantes pour déterminer par exemple l'entropie d'un corps pur à l'état gazeux :

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_P(s)dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} \frac{C_P(l)dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{éb}}^T \frac{C_P(g)dT}{T}$$



5) La variation d'entropie d'une réaction chimique ΔS_R

L'entropie standard de réaction correspond à la réaction effectuée sous **1 bar**, les réactifs et produits étant **purs**. On utilise le cycle de Hess suivant qui fait apparaître ces espèces à 0 K et à 298 K.



Ce cycle fait apparaître les entropies standards absolues des espèces affectées :

- du signe - si T diminue de 298 K à 0 K
- du signe + si T augmente de 0 K à 298 K
- du coefficient stœchiométrique adéquat.

Comme l'entropie est une fonction d'état, on déduit de ce cycle les formules suivantes :

$$\Delta_r S_{298\text{ K}}^0 = \nu_C S_{C,298\text{ K}}^0 + \nu_D S_{D,298\text{ K}}^0 + \dots \\ - \nu_A S_{A,298\text{ K}}^0 - \nu_B S_{B,298\text{ K}}^0 - \dots$$

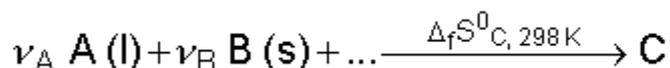
$$\Delta_r S_{298\text{ K}}^0 = \sum_i \pm (\nu_i S_{i,298\text{ K}}^0)$$

+ si i = produit
- si i = réactif

L'**entropie standard de réaction** s'obtient à partir des **entropies absolues** des produits et des réactifs et des **coefficients stœchiométriques** qu'ont ces espèces dans l'équation de la réaction.

Remarque

Il ne faut pas confondre l'**entropie standard de formation d'un composé C** avec l'**entropie absolue de ce composé**. Prenons par exemple la réaction de formation de C à partir des corps simples A, B, ... pris dans leur état standard à 298 K. Par convention, cette réaction s'écrit en prenant le coefficient stœchiométrique de C égal à 1 :



L'application de la formule de calcul de l'entropie standard de **réaction** au calcul de cette entropie standard de **formation** conduit à :

$$\Delta_f S_{C,298\text{ K}}^0 = \nu_C S_{C,298\text{ K}}^0 - (\nu_A S_{A,298\text{ K}}^0 + \nu_B S_{B,298\text{ K}}^0 + \dots)$$

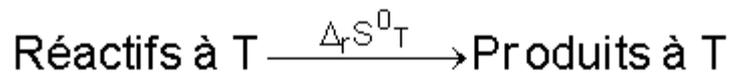
ce qui montre que $\Delta_f S_{C,298\text{ K}}^0 \neq S_{C,298\text{ K}}^0$.

6) La variation d'entropie d'une réaction chimique à une température T ; $\Delta S_R(T)$

Comment fait-on pour **déterminer l'entropie standard de réaction** $\Delta_r S_T^0$ à une **température T** à partir de l'entropie standard $\Delta_r S_{298\text{ K}}^0$,

Les réactifs et les produits sont dans le même état physique à 298 K et à la température T

On utilise le **cycle de Hess** suivant :



$$\sum_r \int_T^{298\text{ K}} \frac{\nu_r C_{P,r,\text{état}} dT}{T} \quad \downarrow \quad \uparrow \quad \sum_p \int_{298\text{ K}}^T \frac{\nu_p C_{P,p,\text{état}} dT}{T}$$



Les flèches horizontales correspondent aux **réactions chimiques** effectuées aux températures T et 298 K. Les entropies mises en jeu sont les entropies standard de la réaction à ces températures.

Comme l'entropie est une **fonction d'état**, on peut déduire de ce cycle l'entropie standard de la réaction à la température T.

L'expression obtenue en supposant les **capacités calorifiques molaires à pression constante indépendantes de la température** est la suivante :

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0_T &= \Delta_r S^0_{298\text{ K}} + \sum_p \nu_p C_{P,p,\text{état}} \ln \frac{T}{298} - \sum_r \nu_r C_{P,r,\text{état}} \ln \frac{T}{298} \\ &= \Delta_r S^0_{298\text{ K}} + \left(\sum_i \pm \nu_i C_{P,i,\text{état}} \right) \ln \frac{T}{298} \\ &\quad \begin{array}{l} + \text{ pour un produit} \\ - \text{ pour un réactif} \end{array} \end{aligned}$$

1.2 Influence de la température sur l'entropie standard de réaction

Loi de Kirchhoff relative à l'entropie

$$\Delta_r S^0_{T_2} = \Delta_r S^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C^0_p \frac{dT}{T}$$