

Troisième principe de la THERMODYNAMIQUE

I. TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le troisième principe de la thermodynamique, appelé aussi principe de Nernst (1906), énonce que :
L'entropie de tout corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu ($T=0$ K).

La troisième loi de la thermodynamique peut également être définie comme celle où, lorsqu'elle atteint le zéro absolu - 0 degré kelvin - tout processus d'un système physique s'arrête. Lorsque nous atteignons le zéro absolu, l'entropie d'un système atteint une valeur minimale et constante.

Le troisième et second principe de la thermodynamique sont les principes qui sont liés à l'entropie.

Prenons par exemple :

une mole d'un corps pur à pression constante et supposons que nous partions de zéro absolu jusqu'à une température T où ce corps est à l'état gazeux. Quand la température augmente nous passons de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux. Les différentes transformations sont schématisées comme suit

$$0 \text{ K} \xrightarrow{\text{solide}} T_f \xrightarrow{\text{solide-liquide}} T_f \xrightarrow{\text{liquide}} T_{eb} \xrightarrow{\text{liquide-gaz}} T_{eb} \xrightarrow{\text{gaz}} T$$

La variation d'entropie quand on passe du zéro absolu à la température T aura pour expression

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^{T_f} \frac{cp(\text{solide})dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{eb}} \frac{cp(\text{liquide})dT}{T} + \frac{L_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{cp(\text{gaz})dT}{T} = S_T$$

Pour calculer le terme $\int_0^{T_f} \frac{cp(\text{solide})dT}{T}$ on ne peut pas considérer la capacité calorifique massique (cp solide)

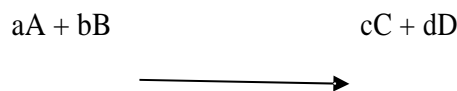
constante dans l'intervalle de température 0K- Tf . D'après les conséquences du 3^{ème} principe cp tend vers zéro quand la température s'approche du zéro absolu. En effet pour des températures inférieures à 20K la capacité calorifique suit la loi de Debye : $c_p = KT^3$
Comme le montre la relation précédente, la détermination de l'entropie absolue d'un corps est possible. Ainsi, on peut établir des tables qui donnent l'entropie des différents corps dans les conditions standards.

L'entropie d'une substance à une température T, différente de 298 K, s'obtient à partir de S en exprimant la variation de S avec la température

$$S = S_{298} + \int_{298}^T \frac{c_p dT}{T}$$

Variation d'une entropie accompagnant une réaction

Soit la réaction chimique:



La variation d'entropie qui accompagne cette réaction chimique est égale à la somme des entropies des produits moins la somme des entropies des réactifs à chaque entropie molaire est attaché le coefficient stœchiométrique (ni) qui intervient dans l'équation chimique. On écrit plus simplement $\Delta S = \sum niS^\circ(\text{produits}) - \sum niS^\circ(\text{réactifs})$

1. Entropie standard

a. Entropie absolue standard d'un corps pur

L'entropie absolue standard (S°_{298K}) d'un corps pur, à la température de 298 K et sous la pression de 1 bar, sont données par les tables thermodynamiques. Pour le calcul de l'entropie à une température T différente de 298 K, on utilise l'expression suivante :

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{cpdT}{T}$$

(pour une mole)

Les entropies absolues standard sont exprimées en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

b. Entropie standard de réaction

L'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^{\circ}_{298K}$) est égale à la somme des entropies absolues standard des produits diminuée de la somme des entropies absolues standard des réactifs (les réactifs et produits étant purs et pris à 298 K sous 1 bar).

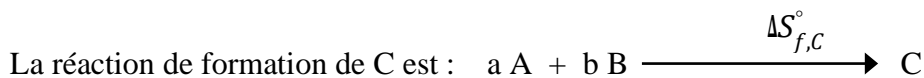
$$\Delta_r S^{\circ}_{298K} = \sum \nu_i S^{\circ}_{298K}(\text{produits}) - \sum \nu_j S^{\circ}_{298K}(\text{réactifs})$$

Où ν_i et ν_j sont les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs.

Remarque

Il ne faut pas confondre l'entropie standard de formation d'un composé C ($\Delta S^{\circ}_{f,C}$) avec l'entropie absolue de ce composé (S°_{298K}). 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 (car, par définition, on

s'intéresse à la formation d'une mole de C).



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

$$\Delta S^{\circ}_{f,C} = S^{\circ}_{298,C} - (aS^{\circ}_{298,A} + bS^{\circ}_{298,B}) \text{ ce qui dit que } \Delta S^{\circ}_{f,C} \neq S^{\circ}_{298,C}$$

2. Influence de la température sur l'entropie standard de réaction

Soit la réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ ayant lieu à la température T_0 et dont l'entropie de réaction est ΔS si la réaction est réalisée à une autre température T l'entropie de la réaction devient ΔS

ΔS est donnée par la relation suivante :

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

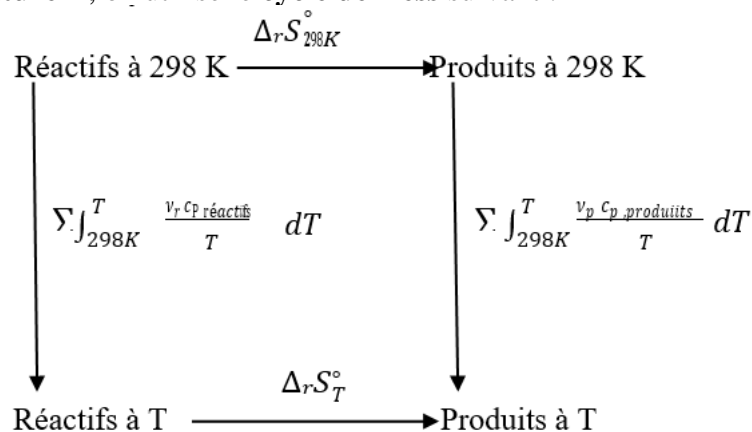
$$\text{Avec } \Delta C_p = \sum n_i c_{p(\text{produits})} - \sum n_i c_{p(\text{réactifs})}$$

Les tables de données fournissent les **entropies absolues standard des corps purs à 298 K**. On utilise ces valeurs pour déterminer les **entropies standard de réaction** et les **entropies standard de formation** à cette température.

Pour déterminer les entropies standard de réactions chimiques effectuées à d'autres **températures**, on utilise des données supplémentaires qui sont les capacités calorifiques molaires à pression constante (C_p) et les entropies standard de transition (changement d'état physique) $\Delta_{\text{trs}} S^0$.

De manière générale, on se pose la question suivante : comment procède-t-on pour **déterminer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0_T$ à une température T** à partir de l'entropie standard $\Delta_r S^0_{298 \text{ K}}$?

On considère que 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 :



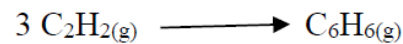
ΔS_T^o est donnée par la relation suivante :

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{T_o}^o + \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

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

Exemple :

Soit la réaction :



Calculer ΔS_{298}^o et ΔS_{773}^o de cette réaction.

On donne à 25°C : $S_{298}^o(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))=48 \text{ cal/mol.K}$, $S_{298}^o(\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}))=64,4 \text{ cal/mol.K}$,
 $C_p(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))=10,51 \text{ cal/mol.deg}$ et $C_p(\text{C}_6\text{H}_6(\text{g}))=19,54 \text{ cal/mol.deg}$.

$$- \Delta S_{298}^o = \sum n_i S_{298}^o(\text{produits}) - \sum n_i S_{298}^o(\text{réactifs})$$

$$= S_{298}^o(\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})) - 3S_{298}^o(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))$$

$$= 64,4 - 3 \times 48$$

$$= -79,6 \text{ cal/K}$$

$$- \Delta S_{773}^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^{773} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298}^o + \Delta C_p \text{Ln} \frac{773}{298}$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})) - 3 C_p(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))$$

$$= 19,54 - 3 \times 10,51$$

$$= -11,99 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_{773}^o = -79,6 - 11,99 \text{ Ln} \frac{773}{298}$$

$$\Delta S_{773}^o = -91,03 \text{ cal/K}$$

