

$H = U + PV \approx U$ $C_p = C_v = C$

2.) Phase condensée incompressible (indilatable) $V = Cste$

$\Delta S = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$ si C est constant sur l'intervalle de température. $\Delta S_m = C_m \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$ $\Delta s = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$

J/K *J/K/mol* *J/K/kg*

Admise et donnée

3.) Système diphasé. Entropie de changement d'état

Sous P constante, le changement d'état d'un corps pur se fait à température constante.

Définition : Entropie massique de changement d'état à température T $\Delta S_{I,II}(T) = s_{II}(T) - s_I(T)$ *J/K/kg*
 Variation d'entropie massique du corps pur lors du changement d'état I → II, sous la pression d'équilibre P(T).
 Entropie molaire de changement d'état : $\Delta S_{mI,II}(T) = S_{mII}(T) - S_{mI}(T)$ *J/K/mol*

Propriété L'entropie massique de changement d'état à la température T s'écrit : $\Delta S_{I,II} = \frac{\Delta h_{I,II}}{T}$
 où $h_{I,II}(T) = \Delta h_{I,II}$ est l'enthalpie massique de changement d'état.
 L'entropie molaire de changement d'état à la température T s'écrit : $\Delta S_{mI,II} = \frac{\Delta H_{mI,II}}{T}$
 où $\Delta H_{mI,II}$ est l'enthalpie molaire de changement d'état.

Pour un système diphasé : $\Delta S = m(x_{IIf} - x_{III}) \Delta S_{I,II}$ ou $\Delta S = n(x_{IIf} - x_{III}) \Delta S_{mI,II}$

Remarque : S fonction d'état $S(P, V, T) \xrightarrow{P, V, T = 0} S(T, P)$
 Changement d'état $S(T) \leftarrow P(T)$
 l'état a lieu sur $P(T)$
 1 courbe $P(T)$
 On réalise le changement d'état en mettant le système en contact avec l'extérieur de même pression / température équilibre $\forall t \Rightarrow$ transfo isotherme isobare avec équilibre interne et avec l'extérieur \Rightarrow transfo réversible

Second Principe $\Delta S = S_{ech} + S_{cré}$ $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

$\frac{\Delta S}{m} = \frac{\Delta H}{m T} \Rightarrow \Delta s = \frac{\Delta h}{T}$

$\frac{\Delta S}{n} = \frac{\Delta H}{n T} \Rightarrow \Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$

Démonstration pour 1 changement d'état isotherme

Rq : H et S fonction d'état ΔH et ΔS ne dépendent que de EI et EF, et pas de la transformation subie entre les deux.

\Rightarrow formules valables pour tout changement d'état entre même EI et m EF, quelque soit la nature de la transformation entre les deux

$S_{cré} = 0$

$S_{changée} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \int \frac{\delta Q}{T}$ car $T = T_{ext} \forall t$

$T = cste \Rightarrow S_{ech} = \frac{Q}{T}$
 Transformation isobare.

$Q_p = \Delta H \Rightarrow S_{ech} = \frac{\Delta H}{T}$

Syst $[m_I, m_{II}]$ diphasé fermé

EI P, T, x_{Ii}, x_{IIi}

EF P, T, x_{If}, x_{IIf} $x_{Ii} + x_{IIi} = 1$

S_{ech} extensive et additive.

$S = m_I \Delta S_I + m_{II} \Delta S_{II}$

$$x_I = \frac{m_I}{m} \quad x_{II} = \frac{m_{II}}{m}$$

$$\Rightarrow S = m x_I \Delta I + m x_{II} \Delta_{II}$$

$$= m [(1 - x_{II}) \Delta I + x_{II} \Delta_{II}]$$

$$S = m [\Delta I + x_{II} (\Delta_{II} - \Delta I)]$$

$\Delta I(T)$ et $\Delta_{II}(T)$ $m = \text{cte}$.

$$\Delta S = S_{EF} - S_{EI}$$

$$= m [(x_{IIf} - x_{IIi}) (\Delta I - \Delta_{II})]$$

$$\Rightarrow \Delta S = m (x_{IIf} - x_{IIi}) \Delta S_{I,II} \quad \text{JK/deg.}$$

De même,

$$\Delta S = m (x_{IIf} - x_{IIi}) \Delta S_{mI,II} \quad \text{JK/mol.}$$

III Exemples de bilans d'entropie

1.) Méthode de calculs

On cherche à déterminer, pour un système subissant une transformation, la variation d'entropie du système ΔS , l'entropie échangée avec le milieu extérieur $S_{\text{échangée}}$, et l'entropie créée par le système $S_{\text{créée}}$.

a. Définir le système étudié: son type (fermé, isolé), son équation d'état
Définir le type de transformation, entre l'état initial et l'état final.

b. Calcul de la variation d'entropie

S est une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On imagine une transformation réversible entre EI et EF, et on calcule ΔS pour cette transformation.

$$\Delta S = S_{\text{échangée, réversiblement}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

En pratique, on utilise les formules de ΔS données pour les gaz parfaits ou les phases condensées.

c. Entropie échangée: Elle dépend de la transformation envisagée, et se calcule donc sur la transformation réelle.

$$S_{\text{échangée}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

d. Entropie créée: D'après le second principe: $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{échangée}}$

$S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible

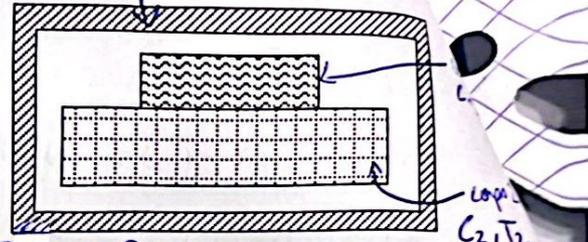
$S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation irréversible

$S_{\text{créée}} < 0$ pour une transformation impossible

Capacité calorifique négligeable

2.) Phases condensées

a) Contact thermique entre deux solides



Syst [corps 1, corps 2] fermé

Phases condensées
 => pas d'influence de la pression

=> Transformation monobare entre 2 états d'équilibre mécanique. $\Delta H = Q_p$

Système calorifuge
 => Transfo adiabatique
 $Q_p = 0$

$\Rightarrow \Delta H_\Sigma = 0$

H est additive

$\Delta H_\Sigma = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

Pour un état $\Delta H = C \Delta T$

$\Rightarrow C_1(T_f - T_1) + C_2(T_f - T_2) = 0$

$\Rightarrow T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$

Cas particulier

$C = C_1 = C_2$

$\Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$

Phase condensée

$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$

S est additive

$\Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$\Delta S_2 = C_1 \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + C_2 \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$

Si $C = C_1 = C_2$

$\Rightarrow \Delta S_\Sigma = C \ln\left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2}\right)$

$\Rightarrow \Delta S_\Sigma = C \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right)$

$S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = 0$ car $\delta Q = 0$ (transfo adiabatique)

Second Principe $\Delta S_\Sigma = S_{ech} + S_{a\acute{e}c}$

$\Rightarrow S_{a\acute{e}c} = \Delta S_\Sigma$

Si $C = C_1 = C_2$

$S_{a\acute{e}c} = C \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right)$

Echange de chaleur entre 2 corps

de températures \neq toujours irréversible.

$\Leftrightarrow S_{a\acute{e}c} > 0$ si $T_1 \neq T_2$

$(T_1 + T_2)^2 = T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 T_2$

$(T_1 - T_2)^2 = T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 T_2$

$\Rightarrow (T_1 + T_2)^2 = (T_1 - T_2)^2 + 4T_1 T_2$

Interprétation statistique de l'entropie

BILAN

La physique statistique permet d'interpréter la notion d'entropie. Considérons pour cela un système isolé. Un macro-état est défini par la donnée des variables d'état P, T, V. Un micro-état est quant à lui défini par la donnée des positions et vitesses de toutes les molécules constituant le système.

En général, à un macro-état correspond un très grand nombre de micro-états (noté Ω , appelé aussi nombre de complexions). L'entropie statistique du système, éventuellement hors équilibre, est définie par la formule de Boltzmann : $S = k_B \ln \Omega$, où $k_B = 1,3810^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Le second principe postule qu'un système isolé, mis hors équilibre, évolue en augmentant son entropie jusqu'à atteindre un état d'équilibre où S est maximale. Ainsi, l'état macroscopique final est celui auquel est associé le plus grand nombre Ω de micro-états.

Remarque : Pour un système isolé, on postule que rien ne différencie les micro-états et qu'ils sont équiprobables : le macro-état final est donc celui qui a la plus grande probabilité d'être réalisé.

Conclusion : Le second principe rend compte de l'évolution irréversible d'un système :

Un système isolé évolue spontanément vers l'état le plus désordonné.

Quand on fait les changements d'état Solide \rightarrow Liquide \rightarrow Gaz, l'entropie molaire augmente. L'état gazeux est l'état le plus désordonné.

Inversement, d'après le troisième principe, l'entropie d'un cristal parfait tend vers 0 quand la température tend vers 0 Kelvin.

$$(T_1 - T_2)^2 > 0 \text{ si } T_1 \neq T_2$$

$$\Rightarrow (T_1 + T_2)^2 > 4T_1T_2 \text{ si } T_1 \neq T_2$$

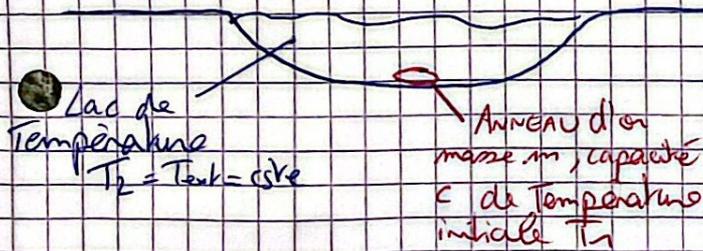
$$\Rightarrow \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2} > 1$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1T_2}\right) > 0$$

$$\Rightarrow S_{m\acute{e}e} > 0 \text{ si } T_1 \neq T_2$$

Si $T_1 = T_2$ Pas de transfo reversible $S_{m\acute{e}e} = 0$

b) Solide dans un lac



Rq Capacité thermique Clac

$$T_f = \frac{CT_1 + ClacT_2}{T_1 + T_2} \text{ d'après a)}$$

$$T_f = T_2 \text{ si } Clac \gg C \quad Clac \gg mc$$

\Rightarrow Température du lac cst

\Rightarrow Thermobar

Syst [anneau] fermé, phase condensée

$$\underline{EF} T_1 \rightarrow \underline{EF} T_2 = T_{ext}$$

Transformation | monotonne $T_{ext} = \text{cst}$
| monotone $P_{ext} = \text{cst}$

Phase condensée

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_{ext}}{T_1}\right)$$

$$S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{Q}{T_{ext}} \quad (T_{ext} = \text{cst})$$

Or $Q_p = \Delta H$ transformation monotone entre deux états d'équilibre mécanique (Phase condensée)

Rq On peut aussi écrire le 1^{er} principe $\Delta U = W + Q$ et $W_p = 0$ car V cst pour Y_{cond}

$$Y_{condensée} \Delta U = \Delta H = CAT$$

$$S_{ech} = \frac{mc(T_{ext} - T_1)}{T_{ext}}$$

Second principe

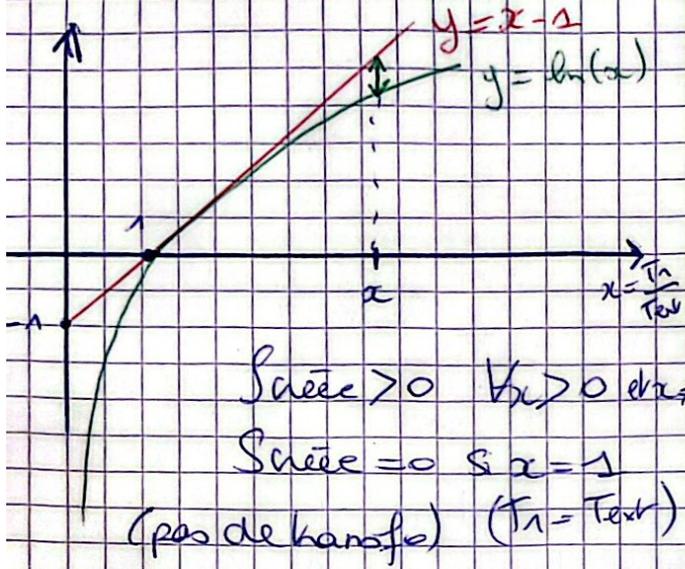
$$S_{m\acute{e}e} = \Delta S - S_{ech}$$

$$S_{m\acute{e}e} = mc \ln\left(\frac{T_{ext}}{T_1}\right) - mc \ln\left(\frac{T_{ext}}{T_1}\right) - \frac{mc(T_{ext} - T_1)}{T_{ext}}$$

$$S_{m\acute{e}e} = mc \left[\left(\frac{T_1}{T_{ext}} - 1\right) - \ln\left(\frac{T_1}{T_{ext}}\right) \right]$$

$$x = \frac{T_1}{T_{ext}} \Rightarrow S_{m\acute{e}e} = mc \left[(x-1) - \ln x \right]$$

⚠ Temp Kelvin $\Rightarrow x > 0$



$S_i V_f > V_i$
 $V_i = V_1$
 $V_f = V_1 + V_2$
 Toute Gay Lussac
 Source > Transformation irréversible
 $S_i V_f = V_i$ Source = 0 Transformation réversible (pas de transfo)

Transfert de chaleur irréversible entre 2 corps de température différente

$S_i V_f < V_i$ Source < 0 Transfo impossible. Spontanément le gaz ne peut pas regagner le compartiment b) initial (a)
 => la transformation inverse est impossible.

3) Dévante de Joule Gay Lussac pour 1 gaz parfait

Syst [n mols de GP] fermé isolé
 $E_i P_i V_i T_i \rightarrow E_f P_f V_f T_f$

1^{er} principe $\Delta U = 0 \Rightarrow T_i = T_f$

$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

$S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = 0$ car recipient calorifuge

transfo adiabatique $\delta Q = 0$

Second Principe

$S_{entree} = \Delta S - S_{ech}$
 $S_{entree} = \Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

BZLAW
 exemple 3 molécules A, B, C dans 2 compartiments

(1) ABC			ABC
	ABC	AC	B
AB	C	BC	A
C	AB	A	BC
B	AC		

2 particules dans (1)
 1 particule dans (2)
 1 particule dans (1)
 2 particules dans (2)

2 macro états & ⊕ probables.