

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée **ENTROPIE** S dont la variation ΔS au cours d'une transformation peut être due :

- au transfert thermique avec le milieu extérieur $\Rightarrow$ **ENTROPIE D'ÉCHANGE** S_e
- à la création d'entropie au sien du système suite à des phénomènes irréversibles $\Rightarrow$ **ENTROPIE CREEE** $S_c \geq 0$

$$S_{finale} - S_{initiale} \rightarrow \Delta S = S_e + S_c \text{ en J.K}^{-1}$$

transfert thermique entre le système et le milieu extérieur $\rightarrow \frac{Q}{T_{front}}$

température de la frontière entre le système et le milieu extérieur

$\begin{cases} S_c > 0 \text{ pour les transformations irréversibles} \\ S_c = 0 \text{ pour les transformations réversibles} \end{cases}$

L'entropie ne dépend que de la température. Pour une transformation entre un état initial caractérisé par une température T_i et un état final caractérisé par une température T_f :

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

ou $\Delta s = \frac{\Delta S}{m} = c \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$ en termes d'entropie massique

ou $\Delta S_m = \frac{\Delta S}{n} = C_m \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$ en termes d'entropie molaire

L'entropie est une fonction de deux variables parmi T , V et P . Pour une transformation entre un état initial caractérisé par (T_i, V_i, P_i) et un état final caractérisé par (T_f, V_f, P_f) :

$$\Delta S(P, V) = C_V \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) + C_P \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \text{ en fonction de } P \text{ et } V$$

$$\Delta S(T, V) = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \text{ en fonction de } T \text{ et } V$$

$$\Delta S(T, P) = C_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \text{ en fonction de } T \text{ et } P$$

Dans chaque cas, on peut aussi choisir d'exprimer la variation d'entropie massique ou molaire :

$$\Delta s = \frac{\Delta S}{m} \quad \Delta S_m = \frac{\Delta S}{n}$$

Cas particuliers des transformations
ADIABATIQUES et **REVERSIBLES**

Transformations thermodynamiques réelles en général irréversibles: évolution spontanée possible dans un seul sens, associé au sens d'écoulement du temps.

Evolution spontanée toujours dans le sens d'une augmentation du désordre (à l'échelle microscopique) au sein du système

Causes d'irréversibilité :

- différence de pression de part et d'autre d'une paroi mobile $\Rightarrow$ irréversibilité mécanique
- inhomogénéité (ou gradient) de température dans le système ou différence de température entre le système et le milieu extérieur $\Rightarrow$ irréversibilité thermique
- gradient de concentration qui cause un phénomène de diffusion
- phénomènes dissipation comme les frottements mécaniques ou l'effet Joule
- réactions chimiques

Irréversibilité en thermodynamique

Insuffisance du 1^{er} principe

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE BILANS D'ENTROPIE

Phase condensée incompressible et indilatable

Bilans d'entropie

Gaz parfait

Entropie de changement d'état

Transformation **ADIABATIQUE** $\Rightarrow Q = 0 \Rightarrow S_e = 0$

Transformation **REVERSIBLE** $\Rightarrow S_c = 0$

$$\Delta S = S_e + S_c = 0$$

Transformations **ADIABATIQUE** et **REVERSIBLE** = transformation **ISENTROPIQUE**

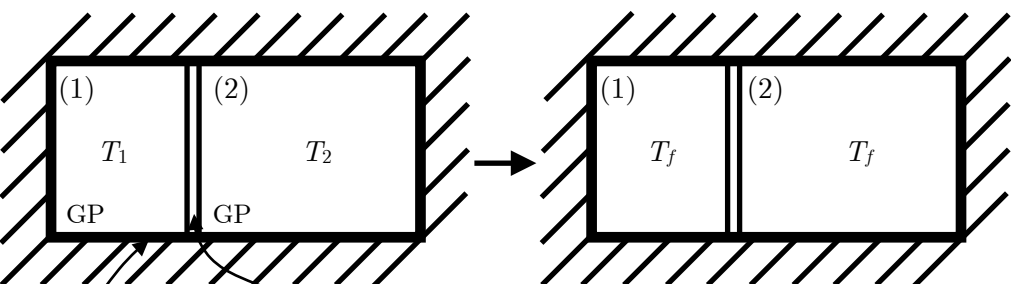
Avec $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et $C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$:

$$\Delta S(P, V) = C_V \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) + C_P \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 0 \Leftrightarrow P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma \quad \text{ou} \quad P V^\gamma = \text{cste}$$

$$\Delta S(T, V) = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 0 \Leftrightarrow T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} \quad \text{ou} \quad T V^{\gamma-1} = \text{cste}$$

$$\Delta S(T, P) = C_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) = 0 \Leftrightarrow T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} \quad \text{ou} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$$

Lois de LAPLACE



Paroi adiabatique indéformable

Paroi diathermane indéformable

$$T_1 < T_f < T_2$$

Transfert thermique du corps chaud vers le corps froid jusqu'à égalité des températures

Transformation inverse spontanément impossible $\Rightarrow$ transformation **IRREVERSIBLE**

1^{er} principe pour le système (1) $\cup$ (2) : $\Delta U = 0$ (parois adiabatiques $\Rightarrow Q = 0$ et parois indéformables $\Rightarrow W = 0$)

D'où $\Delta U = Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2$ mais ne précise pas le signe de Q_1 et $Q_2 \Rightarrow$ Le sens des échanges thermiques ne peut pas être déterminé.

Le 1^{er} principe n'explique pas non plus l'irréversibilité de la transformation.

Changement d'état réversible $\Rightarrow S_c = 0$

2nd principe $\Rightarrow \Delta S = S_e = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$

1^{er} principe pour une évolution isobare

Température constante du changement d'état

En termes d'entropie massique : $\Delta s = \frac{\Delta h}{T}$

Fusion, vaporisation et sublimation occasionnent une augmentation du désordre microscopique au sein du système $\Rightarrow \Delta s > 0 \Rightarrow \Delta h = q > 0$.

Ces changements d'état nécessitent un apport d'énergie thermique.