# Second principe de la thermodynamique -Entropie et évolution

1.	Évolution des systèmes	. 1
	Second principe des systèmes fermés <u>calorifugés</u>	
	Identités thermodynamiques	
	Entropie, équilibre et évolution	
	Second principe des systèmes non calorifugés	
	Quelques calculs d'entropie	
	Transitions de phase et 2 <sup>nd</sup> principe	

# I. Évolution des systèmes

Dans ce chapitre, on s'intéressera à l'évolution spontanée: notre action se limite à changer les contraintes du système et à observer sa réponse.

## 1) Quelques observations expérimentales

- Spontanément, les objets inanimés aiment tomber par terre, fort.
- Spontanément, les éléments aiment se diffuser dans un milieu
- Spontanément, les gaz remplissent un volume

On peut revenir en arrière, mais cela nécessite de l'énergie.

On se rappelle le premier principe: « La variation d'énergie totale dans un système est la somme des échanges énergétiques »

L'irréversibilité de ces réactions n'est pas explicable avec le premier principe.

## 2) Transformation réversible ou irréversible

La majorité des transformations rencontrée sont irréversible. Les transformations réversible sont un idéal innateignable.

Une transformation est réversible si elle est **quasistatique** et que l'évolution dans le sens inverse est possible.

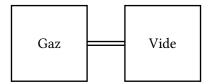


Fig. 1. – Exemple de transformation quasistatique non mécaniquement réversible

- La transformation est bien quasi-statique
- La transformation n'est pas réversible (le gaz ne va pas se diffuser dans l'autre sens)

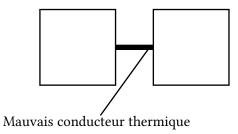


Fig. 2. – Exemple de transformation mécaniquement réversible non réversible

- La transformation est bien quasi-statique
- La transformation est bien mécaniquement réversible (il n'y a pas de mouvement macroscopique de matière)
- La transformation n'est pas réversible (la chaleur ne va pas se diffuser dans l'autre sens)

réversible  $\Rightarrow$  mécaniquement réversible  $\Rightarrow$  quasistatique

## 3) Quelques causes de l'irréversibilité

- Frottement ou effet Joule (forces non conservatives: de l'énergie est « perdue »)
- Inhomogénéité ou températures distinctes (la diffusion est irréversible)
- Durée de l'évolution (les expériences plus courtes aurons des variations plus faibles (et donc plus facilement réversible) et inversement pour les expériences plus longues)

# II. Second principe des systèmes fermés calorifugés

#### △ Warn

Le premier principe s'appliquait à tout système fermé (sans apport de matière ou d'énergie).

Le second principe s'applique à tout système fermé **calorifugé**. Il est plus restreint.

On devra considérer les transferts thermiques de manière différente. On verra qu'on peut découper des systèmes non calorifugés en systèmes calorifugés.

# 1) Énoncé

#### $\phi$ Principe:

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état S appellée **entropie** telle que:

- L'entropie est une grandeur extensive définie à l'équilibre.
- Dans un système fermé et calorifugé, la variation d'entropie est positive.

$$\Delta S \geq 0$$

## 2) Principe d'évolution

Dans toute transformation, la variation d'entropie est positive. On peut utiliser les valeurs de l'entropie pour savoir dans quel *direction* la transformation se déroule, parce qu'on a toujours:

$$S_{\text{final}} \geq S_{\text{intial}}$$

Quand on arrive à un état d'équilibre, l'entropie ne peut plus augmenter. On dit que l'entropie augmente vers un maximum d'entropie.

## 3) Cas d'une évolution réversible

Dans le cas d'une transformation réversible, une transformation de  $A \to B$  et de  $B \to A$  est possible. On a donc:

$$S_B \geq S_A$$
 et  $S_A \geq S_B \Rightarrow S_A = S_B$  et  $\Delta S = 0$ 

#### 4) Interprétation statistiques de l'entropie

Statistiquement, l'entropie est une mesure du "désordre".

# III. Identités thermodynamiques

## 1) Choix des variables d'état

L'entropie est fonction d'état. On peut l'utiliser pour définir une autre fonction d'état.



#### Parachutage:

Dans le cadre de la mécanique statistique, on trouve que c'est bien pratique d'utiliser l'entropie et le volume pour définir l'énergie interne

On a donc:

$$U(S,V)$$
 
$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V$$

# 2) Définition de la température et de la pression thermodynamique

Jusqu'a présent, on a définit la température et la pression « cinétique » à partir de l'énergie des particules.

On va définir un autre type de température et de pression, qu'on identifiera l'un à l'autre (ce serait dommage d'avoir deux pressions différentes).

On définit:

La température thermodynamique:

La pression thermodynamique:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

#### Φ Note:

On remarque cependant une grosse différence entre les définitions de P, T cinétiques et thermodynamiques, c'est que les définitions thermodynamiques sont valides même lorsque le système n'est pas à l'équilibre.

On aura juste besoin de vérifier que les deux définitions colllent quand le système est à l'équilibre.

#### 3) Identités thermodynamique

On a donc:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$$

On appelle cette relation la 1<sup>ere</sup> identité thermodynamique.

On reprend l'expression de l'enthalpie:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + P dV + V dP = T dS + V dP$$

On obtient la 2<sup>nd</sup> identité thermodynamique:

$$dH = T dS + V dP$$

## 4) Remarque importante

Avec cette expression, le caractère extensif de la variable ne se propage pas aux dérivées. Il faut écrire les identités thermodynamique pour chaque sous-système étudié (afin d'avoir une température et une pression définie)

#### 5) Identification de la Température/Pression

On avait définit la pression et la température cinétiques  $P_{\rm cin}$  et  $T_{\rm cin}$  seulement à l'équilibre thermodynamique.

Les définitions de la pression et de la température thermodynamiques P et T sont définies n'importe quand.

On identifie les deux à proximité de l'équilibre thermodynamique. Démonstration:

On se place à l'équilibre thermodynamique, donc dS = 0. On a:

$$dU = T dS - P dV = -P dV$$

Par le premier principe:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Comme on applique le deuxième principe, le sujet étudié est calorifugé, donc:

$$dU = \delta W$$

De plus, toute transformation au voisinage de l'équilibre est quasistatique (par définition), donc:

$$\delta W = -P_{\rm ext} \, \mathrm{d}V \approx -P_{\rm cin} \, \mathrm{d}V$$

On trouve donc:

$$-P\,\mathrm{d}V = -P\, \sin\mathrm{d}V \Rightarrow P = P_{\mathrm{cin}}$$

Pour la température, on se place dans le cas des gaz parfaits:

$$PV = nRT_{cin}$$

$$dU = C_V dT_{cin}$$

On reprend la 1ere identité thermodynamique:

$$dU = T dS - P dV \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} - \frac{P}{T} dV$$

On substitue l'expression de la pression et de l'énergie interne:

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T} \, \mathrm{d}T_{\mathrm{cin}} - \frac{nRT_{\mathrm{cin}}}{TV} \, \mathrm{d}V$$

Or, l'entropie S est définie en fonction de la température et du volume:  $S(T_{\rm cin},V)$ . On peut donc dériver S par-rapport à ces deux variables:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T_{\text{cin}}} dT_{\text{cin}} + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

On identifie les deux expressions:

$$\frac{\partial S}{\partial T_{\text{cin}}} = \frac{C_V}{T}$$
 
$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{nRT_{\text{cin}}}{VT}$$

D'après le théorème de Schwartz, si f(x, y) est une fonction à deux variables, alors:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

(La dérivation partielle commute)

On va dériver l'expression de haut selon V, et l'expression du bas selon  $T_{\rm cin}$ :

$$\frac{\partial S}{\partial T_{\rm cin}\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T_{\rm cin}} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{C_V}{T} \right) = 0 \ ({\rm d\acute{e}riv\acute{e}e} \ {\rm d'une} \ {\rm constante})$$

T est une fonction qui dépend de  $T_{\rm cin}$  : (on pose  $T(T_{\rm cin})$  en somme):

$$\begin{split} \frac{\partial S}{\partial T_{\mathrm{cin}} \partial V} &= \frac{\partial}{\partial T_{\mathrm{cin}}} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial T_{\mathrm{cin}}} \left( \frac{nRT_{\mathrm{cin}}}{VT(T_{\mathrm{cin}})} \right) \\ &= \frac{nR}{VT} - \frac{nRT_{\mathrm{cin}}}{VT^2} \frac{\partial T}{\partial T_{\mathrm{cin}}} \\ &= \frac{nR}{VT} \left( 1 - \frac{T_{\mathrm{cin}}}{T} \frac{\partial T}{\partial T_{\mathrm{cin}}} \right) \\ &= 0 \ (\text{\'egalit\'e avec l'autre d\'eriv\'ee}) \end{split}$$

Donc:

$$\begin{split} 1 - \frac{T_{\text{cin}}}{T} \frac{\partial T}{\partial T_{\text{cin}}} &= 0 \\ \Rightarrow T_{\text{cin}} \partial T &= T \partial T_{\text{cin}} \\ \Rightarrow \frac{\partial T}{T} &= \frac{\partial T_{\text{cin}}}{T_{\text{cin}}} \end{split}$$

 $\ln T = \ln T_{\rm cin} + C$  (on intègre des deux cotés)

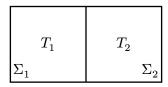
 $T = \alpha T_{\rm cin}$  (on passe à l'exponentielle)

T et  $T_{\rm cin}$  ont les mêmes unités donc hassoul  $\alpha=1$  (vrai justification).

# IV. Entropie, équilibre et évolution

## 1) Thermique

On prend un système isolé de l'extérieur:



On souhaite trouver quel est l'état d'équilibre. Dans un premier temps, on suppose la cloison fixe. Le système est à l'équilibre mécanique, donc:

$$dV = 0 (1)$$

$$dV_1 = 0 \text{ et } dV_2 = 0 \tag{2}$$

Par la première identité thermodynamique (écrite pour chacun des sous-systèmes) (le système est calorifugé):

$$dU = T dS - P dV \tag{3}$$

$$dU_1 = T_1 dS_1 \tag{4}$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 \tag{5}$$

Par extensivité de l'énergie interne et de l'entropie:

$$dU = dU_1 + dU_2 \tag{6}$$

$$dU = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 (7)$$

$$dS = dS_1 + dS_2 \tag{8}$$

On réutilise (4) et (5):

$$dS = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} \tag{9}$$

Par le premier principe de la thermodynamique:

$$dU = \delta W + \delta Q \tag{10}$$

Les parois sont fixes, donc  $\delta W=0$ , et le système est calorifugé, donc  $\delta Q=0$  On a donc par (6):

$$dU_2 = -dU_1 \tag{11}$$

On reprend l'expression de l'entropie (9):

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \mathrm{d}U_1 \tag{12}$$

On cherche la position d'équilibre, qui est atteinte quand dS = 0:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \Rightarrow T_1 = T_2 \tag{13}$$

Donc l'équilibre est atteint quand les températures sont égales.

✓ Tip:

Le paramètre qui décrit **l'évolution** du système, c'est l'entropie. Quand on parle d'équilibre, on veut parler d'entropie.

Si on se place dans le cas où  $T_2 > T_1$ , on a  $\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$ , donc:

$$dS = \underbrace{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}_{>0} dU_1 \tag{14}$$

Or la variation d'entropie est toujours positive. Par produit, on a donc:

$$dU_1 \ge 0$$

$$\underbrace{C_V}_{>0} dT_1 \ge 0$$
(15)

On prouve donc que la température du récipient de droite augmente.

#### 2) Mécanique

On reprend le système précedent, avec cette fois-ci une cloison mobile, une même température des deux cotés et une pression différente:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|}\hline & P_1 & & P_2 \\ & & & & \\ \Sigma_1 & T_0 & & & T_0 & \Sigma_2 \\ \hline \end{array}$$

Les parois du système sont fixes, donc le volume total ne change pas, donc:

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}V_1 + \mathrm{d}V_2 = 0 \tag{1}$$

$$\mathrm{d}V_2 = -\,\mathrm{d}V_1\tag{2}$$

On pose l'entropie du système:

$$dS = dS_1 + dS_2 \tag{3}$$

Et par la première identité thermodynamique:

$$\begin{split} \mathrm{d}U_1 &= T_1 \, \mathrm{d}S_1 - P_1 \, \mathrm{d}V_1 \\ \mathrm{d}U_2 &= T_2 \, \mathrm{d}S_2 - P_2 \, \mathrm{d}V_2 \end{split} \tag{4}$$

Par le premier principe:

$$dU = \delta W + \delta Q = dU_1 + dU_2 \tag{5}$$

L'ensemble du système est calorifugé et les parois externes sont fixes, donc  $\delta Q=0$  et  $\delta W=0$ Donc dU=0, et par (5)

$$\mathrm{d}U_2 = -\,\mathrm{d}U_1\tag{6}$$

Par la première identité thermodynamique:

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 \tag{7}$$

$$\mathrm{d}S_2 = \frac{\mathrm{d}U_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} \, \mathrm{d}V_2 \tag{8}$$

On remplace dans (3) avec (6)

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 \tag{9}$$

On a la même température des deux cotés:

$$dS = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_0}\right) dU_1 + \frac{P_1 - P_2}{T_0} dV_1$$

$$= \frac{1}{T_0} (P_1 - P_2) dV_1$$
(10)

Quand on se place à l'équilibre (donc dS = 0), on trouve:

$$P_1 = P_2 \tag{11}$$

Si on fait l'hypothèse que  $P_1>P_2$ , alors  $\mathrm{d}S\geq 0$  et de la même manière, on trouve que  $\mathrm{d}V_1\geq 0$  et que  $\mathrm{d}V_2\leq 0$ 

# V. Second principe des systèmes non calorifugés

Dans la partie suivante, on enlève l'hypothèse de calorifugeage du système.

# 1) Variation d'entropie au cours d'une transformation réversible

Comme le système n'est plus calorifugé, lors d'une transformation on observera très probablement un transfert thermique, donc même lors d'une transformation réversible, l'entropie risque de changer.

(Cependant, on s'attend à ce que l'expression de l'entropie soit de la forme  $\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_{\mathrm{calorifug\acute{e}}} + \delta Q$ )

On reprend la première identité thermodynamique:

$$dU = T dS - P dV \tag{1}$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V \tag{2}$$

On prend le premier principe:

$$dU = \delta Q + \delta W \tag{3}$$

Or, l'énergie interne est une fonction d'état, donc peut importe le chemin suivi lors d'une transformation pour aller de A vers B, le résultat sera le même. On suppose donc qu'il existe une transformation réversible qui permette de faire le chemin  $A \to B$ :

$$dU = \delta Q_{\text{réversible}} + \delta W_{\text{réversible}} \tag{4}$$

Or, toute transformation réversible est quasistatique, donc:

$$\delta W_{\text{réversible}} = \delta W_{\text{quasistatique}} = -P \, dV \tag{5}$$

Donc:

$$dU = \delta Q_{\text{réversible}} - P \, dV \tag{6}$$

On substitue dans (1):

$$T dS = \delta Q_{\text{réversible}} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{réversible}}}{T}$$
 (7)

Ce sera donc toujours le transfert thermique qui permettra de calculer la variation d'entropie. (mais on ne pourra pas trouver l'expression de  $\delta Q_{\text{réversible}}$ )

#### 2) Thermostat ou source de chaleur

On définit un **thermostat** (ou **source de chaleur**) comme un système *fermé*, n'échangeant aucun travail, et capable de fournir n'importe quel transfert thermique sans changer de température.

On aura donc  $Q_{\rm th}$  (ou  $\delta Q_{\rm th}$ ) quelconque. On a  $W_{\rm th}$  (ou  $\delta W_{\rm th}$ ) qui est nul par définition.

Par le premier principe:

$$\Delta U_{\rm th} = Q_{\rm th} + W_{\rm th} = Q_{\rm th} \ (\text{ou} \, dU_{\rm th} = \delta Q_{\rm th} + \delta W_{\rm th})$$

Depuis le début, la convention en thermodynamique était que les échanges positif étaient reçus et que les échanges négatif étaient fournis.

On considèra un système et un thermostat (pour utiliser le thermostat comme source des transferts thermiques). Ce qui nous intéresse, c'est le transfert thermique reçu par le système. On pose donc

$$Q = -Q_{\rm th}$$
 
$$Q$$
 
$$Q_{\rm th}$$
 Système

On s'intéresse à la variation d'entropie du système  $\Delta S_{
m th}$ . Par la première identité thermodynamique:

$$dU_{\rm th} = T_{\rm th} dS_{\rm th} - P_{\rm th} dV_{\rm th}$$

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{th}} = \frac{\mathrm{d}U_{\mathrm{th}}}{T_{\mathrm{th}}} + \frac{P_{\mathrm{th}}}{T_{\mathrm{th}}} \, \mathrm{d}V_{\mathrm{th}}$$

On suppose que le thermostat est très grand, afin de pouvoir encaisser n'importe quel transfert thermique (donc  $V_{\rm th}\gg V$ , donc  ${\rm d}V_{\rm th}=-\,{\rm d}V\ll V_{\rm th}$ ).

On a:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{th}} = rac{\mathrm{d}U_{\mathrm{th}}}{T_{\mathrm{th}}} = rac{-\delta Q}{T_{\mathrm{th}}} = \mathrm{d}S_{\mathrm{th}}$$

Comme le thermostat est super gros, on a  $T_{\rm th} \approx {\rm constant},$  donc:

$$\Delta S_{
m th} = -rac{Q}{T_{
m th}}$$

## 3) Second principe applique aux systèmes en contact avec un thermostat

On s'intéresse ici à Q le transfert thermique reçu du système par la thermostat. Le système n'est pas calorifugé, mais si on s'intéresse à l'ensemble du système et du thermostat, on peut considéré que cet ensemble est calorifugé (puisque tout les échanges thermiques externes se passent entre le système et le thermostat).

En nommant S' l'entropie de cet ensemble, on a donc:

$$\Delta S' = \Delta S + \Delta S_{\rm th}$$

Par le second principe, on a toujours  $\Delta S' \geq 0$ , donc:

$$\Delta S \ge -\Delta S_{
m th} = rac{Q}{T_{
m th}}$$

La variation d'entropie peut donc être négative, selon les transferts thermiques opérés avec l'extérieur.

$$\Delta S' = \Delta S + \sum_i \Delta S_{\mathrm{th},i}$$

$$\Delta S \geq -\sum_i \Delta S_{\mathrm{th},i}$$

$$\Delta S \ge \sum_{i} \frac{Q_i}{T_{\mathrm{th},i}}$$

Ou en différentielle:

$$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T_{\mathrm{th},i}} \Rightarrow \mathrm{d}S \geq \sum_{i} \frac{\delta Q_{i}}{T_{\mathrm{th},i}}$$

## 4) Entropies créée et échangée

On définit l'entropie créée  $S_{
m créée}$  et l'entropie échangée  $S_{
m \acute{e}ch}$  par:

$$S_{
m \acute{e}ch} = \sum_{i} rac{Q_{i}}{T_{
m th},i} ext{ et } S_{
m cr\acute{e}\acute{e}e} = \Delta S - S_{
m \acute{e}ch}$$

On a:

$$\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_{\mathrm{th},i}} \Rightarrow \Delta S - \sum_i \frac{Q_i}{T_{\mathrm{th},i}} = S_{\mathrm{créée}} \geq 0$$

L'entropie créée est donc positive. C'est le second principe appliqué aux systèmes non calorifugés.

#### **!!** Caution:

On utilise la même lettre et le même nom pour deux concepts différents:

L'entropie est une fonction d'état. L'entropie créée et échangée Elle ne dépend pas du chemin suivi. On a donc:

• Forme intégrale:  $\Delta S$ 

• Forme différentielle: dS

sont analogues au travail. Elles dépendent du chemin suivi.

• Forme intégrale: S

• Forme différentielle:  $\delta S$ 

## 5) Bilans d'entropie

Pour déterminer si une transformation est réversible, on doit calculer l'entropie créée. On fait un bilan d'entropie:

- On calcule le dS (ou  $\Delta S$ ) du système à l'aide des identités thermodynamiques
- On calcule l'entropie échangée avec les thermostats extérieurs:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{ch},i} = \frac{\delta Q_i}{T_{\mathrm{th},i}} \text{ ou } S_{\mathrm{ch},i} = \frac{Q_i}{T_{\mathrm{th},i}}$$

• On en déduit l'entropie créée:

$$\delta S_{\text{créée}} = \mathrm{d}S - \sum_i \delta S_{\mathrm{ch},i}$$
 ou  $S_{\mathrm{créée}} = \Delta S - \sum_i S_{\mathrm{ch},i}$ 

Un  $S_{\mathrm{cré\acute{e}e}}$  négatif signifie que la transformation étudiée est impossible dans le sens étudié.

# VI. Quelques calculs d'entropie

# 1) Cas d'un gaz parfait

On rappelle les identités thermodynamiques:

$$dU = T dS - P dV$$

$$dH = T dS + V dP$$

Par la première loi de joule :

$$dU = C_V dT = T dS - P dV$$

$$\Rightarrow dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$\Rightarrow \mathrm{d}S = C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + nR \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

On intègre:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = C_V \ln \biggl( \frac{T_B}{T_A} \biggr) + nR \ln \biggl( \frac{V_B}{V_A} \biggr)$$

Ainsi:

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{constante}$$

Par la seconde loi de joule:

$$dH = C_P dT = T dS + V dP$$

$$\Rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} + \frac{V}{T} dP$$

$$\Rightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} + nR \frac{P}{dP}$$

On intègre et de même:

$$S = C_P \ln T + nR \ln P + \text{constante}$$

#### 2) Retour sur les lois de Laplace

On avait comme conditions pour les lois de Laplace:

- · Le système est un gaz parfait
- · La transformation étudiée est quasistatique
- · La transformation étudiée est adiabatique

On rajoute l'hypothèse plus forte que la transformation est réversible.

On reprend la variation d'entropie:

$$\Delta S = \underbrace{S_{ ext{\'ech}}}_{=0} + \underbrace{S_{ ext{cr\'e\'e}}}_{=0}$$
 car adiabatique car réversible

En reprenant l'expression de la différence d'entropie calculée précedemment:

$$\begin{split} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} &= 0 \\ \Rightarrow C_V \ln T + nR \ln V &= \text{constante} \\ \ln \big( T^{C_V} V^{nR} \big) &= \text{constante} \\ T^{C_V} V^{nR} &= \text{constante} \end{split}$$

Comme 
$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$
:

$$T^{\frac{nR}{\gamma-1}}V^{nR}=\mathrm{constante}\Rightarrow TV^{\gamma-1}=\mathrm{constante}$$

On retombe sur les lois de Laplace. On peut faire la même chose en partant de l'entropie.

# 3) Cas d'une phase condensée

Par la première identité thermodynamique:

$$dU = T dS - P dV$$

Or dans une phase condensée, le volume est constant, donc:

$$dU = T dS = C dT$$

Donc:

$$dS = C \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = C \ln \frac{T_B}{T_A}$$

#### 4) Remarques sur ces calculs

On a surtout parlé de variations d'entropie. On peut fixer l'origine de l'entropie avec le troisième principe de la thermodynamique, mais cela n'est pas très utile, donc on ne le fait pas (être à une constante près suffit)

# VII. Transitions de phase et 2<sup>nd</sup> principe

## 1) Entropie massique - Théorème des moments

On suppose que le système étudié possède deux phases. Par extensivité:

$$S=S_1+S_2$$
 
$$m_{\rm tot}s=m_1s_1+m_2s_2$$
 
$$s=x_1s_1+x_2s_2\ ({\rm avec}\ x_1=\frac{m_1}{m_{\rm tot}}\ {\rm et}\ x_2=\frac{m_2}{m_{\rm tot}})$$

Or  $x_1 + x_2 = 1$ , donc:

$$s = x_1 s_1 + (1 - x_1) s_2 \Rightarrow x_2 = \frac{s - s_1}{s_2 - s_1}$$

## 2) Entropie de changement d'état

On considère 1 kg de corps pur, changeant d'un état 1 d'entropie massique  $s_1$  en un état 2 d'entropie massique  $s_2$ .

On a donc  $s_{1\rightarrow 2}(T)=s_2(T)-s_1(T)$  l'entropie de changement d'état.

# L'entropie de changement d'état, c'est la différence d'entropie entre deux états.

On prend la deuxième identité thermodynamique:

$$dH = T dS + V dP$$

Un changement d'état se passe toujours à pression constante (équilibre entre deux phases), donc  $\mathrm{d}P=0$ , donc:

$$dH = T dS$$

Et quand on est à température constante:

$$\Delta H = T \Delta S$$
 
$$m h_{1 \rightarrow 2} = T(m s_{1 \rightarrow 2})$$
 
$$s_{1 \rightarrow 2} = \frac{h_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

#### **!!** Caution:

L'entropie de changement d'état dépend de la température.

$$dS = s_{1\to 2} \, dm$$

$$\mathrm{d}S = \frac{h_{1\to 2}}{T} \, \mathrm{d}m$$