

# THERMODYNAMIQUE 3

## PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Premier principe de la thermodynamique</b>	<b>2</b>
1.1	Enoncé . . . . .	2
1.2	Application . . . . .	2
1.2.1	Sucre dans café . . . . .	2
1.2.2	Comment garder le café à la même température? . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Cas de la transformation isobare</b>	<b>3</b>
2.1	Enthalpie . . . . .	3
2.2	Capacité thermique à pression constante . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Enthalpie de changement de phase</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Deuxième principe de la thermodynamique</b>	<b>4</b>
4.1	Enoncé . . . . .	4
4.2	Entropie créée et irréversibilité . . . . .	4
4.2.1	Interprétation microscopique de l'entropie . . . . .	5
4.3	Bilan d'entropie . . . . .	5
4.3.1	Variations d'entropie d'une phase condensée . . . . .	5
4.3.2	Gaz parfait . . . . .	6
4.3.3	Lois de Laplace . . . . .	7
4.4	Entropie de changement d'état . . . . .	7

On vient de voir comment caractériser les transformations que peut subir un système thermodynamique entre deux états d'équilibre, mais comment quantifier la nature de ces transferts d'énergie ?

## 1 Premier principe de la thermodynamique

### 1.1 Enoncé

L'énoncé du premier principe de la thermodynamique est assez simple : l'énergie est une grandeur extensive conservative.

Signification : il est impossible de détruire ou de créer de l'énergie : on peut simplement assister à des transferts d'énergie entre le système et l'extérieur.

En fait pour toute grandeur extensive, on peut réaliser un bilan de cette grandeur pour un système entre deux instants. Une grandeur extensive peut varier pour deux raisons différentes : soit la variation provient d'un échange avec l'extérieur, soit elle a été créée dans le système (on parle de terme source). On peut par exemple penser à la population d'un pays  $N$ . Entre deux recensements,  $N$  varie pour deux raisons, un terme d'échange avec l'extérieur (les migrations) et un terme source (les naissances et décès).

Dire d'une grandeur extensive qu'elle est conservative veut dire que le terme source est nul (par exemple pour une population de gens immortels sans descendants).

On a vu en mécanique le théorème de l'énergie cinétique qui lie les variations d'énergie cinétique d'un système et le travail des forces exercées sur ce système. On généralise ici ce résultat en prenant en compte la thermodynamique, sous la forme d'énergie interne et de transferts thermiques.

Le **premier principe de la thermodynamique** stipule que pour un système thermodynamique, la variation d'énergie interne et d'énergie cinétique sont égales à la somme du travail et de la chaleur reçus :  $\Delta U + \Delta E_c = W + Q$ .

(On peut aussi faire comme en mécanique la distinction entre forces conservatives (qui dérivent d'une énergie potentielle) et forces non-conservatives et écrire entre deux instants  $\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W_{NC} + Q$ .)

### 1.2 Application

#### 1.2.1 Sucre dans café

Si on met deux morceaux de sucre (masse  $m = 10$  g et capacité thermique massique  $c = 500$  J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>) à la température  $T_s = 20^\circ\text{C}$  dans un café (volume  $V = 40$  mL et capacité thermique massique  $c_{eau} = 4,18$  kJ.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>) à la température  $T_c = 50^\circ\text{C}$ , alors le mélange aura à l'état final une température  $T_f$  plus faible que  $T_c$  :

Appliquons le premier principe au système constitué du café et du sucre :  $\Delta U + \Delta E_c = W + Q$ . Il faut alors exprimer chaque terme :

- $\Delta E_c = 0$  car le système reste au repos ;
- $W = 0$  car il n'y a pas de forces extérieures à considérer ;
- $Q = 0$  car on considère que le mélange se fait suffisamment rapidement pour que la transformation soit adiabatique.

On peut donc dans ce cas-ci écrire  $\Delta U = 0$ .

On utilise ensuite l'extensivité de l'énergie interne pour écrire  $\Delta U = \Delta U_c + \Delta U_s = C_c(T_f - T_c) + C_s(T_f - T_s)$ .

On peut donc déterminer la température finale :

$$T_f = \frac{C_c T_c + C_s T_s}{C_c + C_s} = \frac{c_{eau} \rho V T_c + cm T_s}{c_{eau} \rho V + cm} \simeq 322,3 \text{ K} = 49,1^\circ\text{C}.$$

#### 1.2.2 Comment garder le café à la même température ?

On peut alors vouloir garder un café à la même température, comment ?

Si on lance le sucre dans le café, alors la variation d'énergie cinétique du système est alors  $\Delta E_c = -\frac{1}{2}mv^2$  et la variation d'énergie interne est  $\Delta U = \Delta U_s = mc(T_c - T_s)$ . On a toujours  $W = Q = 0$  donc on peut trouver la vitesse à donner au sucre :

$$v = \sqrt{\frac{2\Delta U_s}{m}} = \sqrt{2c(T_c - T_s)} \simeq 170 \text{ m/s} \simeq 600 \text{ km/h}.$$

Une autre méthode pourrait être de lâcher le sucre de très haut, avec une hauteur  $h$ . Alors la variation d'énergie potentielle est  $\Delta E_p = -mgh$  alors que l'on a  $\Delta E_c = W_{NC} = Q = 0$ , on trouve alors :

$$h = \frac{c(T_c - T_s)}{g} \simeq 1,5 \text{ km.}$$

Dans les deux cas, on remarque que la quantité d'énergie échangée par transfert thermique est considérable, et correspond à des énergies mécaniques peu compatibles avec la vie quotidienne.

## 2 Cas de la transformation isobare

### 2.1 Enthalpie

Considérons l'évolution d'un système thermodynamique uniquement soumis aux forces de pressions de l'extérieur. Alors le premier principe s'écrit  $\Delta U + \Delta E_c = W_p + Q$ , donc en l'absence de variation d'énergie cinétique on a  $Q = \Delta U - W = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV)$ .

On définit l'**enthalpie** d'un système thermodynamique  $H$  comme la somme de son énergie interne  $U$ , et du produit de sa pression  $P$  par son volume  $V$  :  $H = U + PV$ .

L'enthalpie se mesure en J, c'est une grandeur extensive.  
Elle ne dépend que de l'état du système, c'est une fonction d'état.

On peut réécrire le premier principe dans le cas d'une transformation isobare :  $\Delta H = Q(+W')$  (avec  $W'$  le travail des forces autres que les forces de pression).

On définit aussi l'**enthalpie massique**  $h$  et l'**enthalpie molaire**  $H_m$ .  
Pour un GPM,  $U(T) = \frac{3}{2}nRT$ , donc  $H(T) = \frac{3}{2}nRT + PV = \frac{5}{2}nRT$ .

L'enthalpie d'un gaz parfait (même polyatomique) ne dépend que de la température. Pour un phase condensée, le volume molaire est très faible, donc  $H \simeq U$ .

### 2.2 Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique (ou calorifique) à pression constante  $C_p$  est la variation d'enthalpie du système par unité de température, la pression étant maintenue constante  $C_p = \frac{dH}{dT}$ .

L'unité est en  $\text{J.K}^{-1}$ .

(On peut aussi interpréter  $C_p$  comme l'enthalpie à fournir à un système pour élever sa température de 1 K ou 1 °C)

Pour le GP,  $C_p$  est indépendant de la température, donc on retiendra  $\Delta H = C_p\Delta T$ . On montre aussi que pour le GP dont la température varie de 1 K,  $C_p = C_v + nR$ .

On définit le rapport  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , donc pour le GP on trouve  $C_v = \frac{nR}{\gamma-1}$  et  $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$ , donc la donnée de  $\gamma$  permet de déterminer les deux capacités thermiques. On trouve par exemple pour l'air  $\gamma = 1,39 \simeq 1,4 = \gamma_{GPD}$ .

Pour les phases condensées, vu que  $H \simeq U$ , on note  $C = C_v = C_p$  la capacité calorifique du corps, qui est la même à pression constante ou à volume constant.

## 3 Enthalpie de changement de phase

Pourquoi à pression constante, les changements d'états du corps pur se font à température constante ?

Par exemple, si on considère un mélange eau-glace à pression atmosphérique, on sait que la température à l'équilibre est de 273,15 K. Si l'on transfère de l'énergie au système eau-glace sous forme de chaleur, par exemple en considérant l'air alentour à 20°C, on s'attend à ce que la température augmente puisque  $\Delta H = Q > 0$  et que l'on est en présence de deux phases condensées.

Comment est absorbée l'énergie reçue ? C'est l'énergie requise pour faire fondre le glaçon.

On définit donc l'**enthalpie de changement de phase** (ou **chaleur latente de transition de phase**) comme l'énergie requise pour faire passer un corps pur d'une phase à une autre, en gardant la pression constante, et se plaçant à la température de transition de phase.



### Mesure de l'enthalpie de fusion de la glace.

On utilise un calorimètre dont la masse en eau est connue et vaut  $m_c = 12,89$  g. On remplit ce calorimètre d'une masse  $m_e = 204,74$  g d'eau chaude, et on relève la température une fois qu'elle est stabilisée  $T_c = 24,2^\circ\text{C}$ .

On ajoute alors une masse  $m_g = 78,22$  g de glaçon, pris dans un bain d'eau glacée, donc à  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ , que l'on ajoute directement au calorimètre, et on mesure la température à l'équilibre  $T_f = 4^\circ\text{C}$ .

On peut alors faire un bilan d'enthalpie sur le système calorimètre + eau + glace.

On a  $\Delta H = 0$  puisqu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur, les parois du calorimètre étant adiabatiques.

On décompose alors la variation d'enthalpie en trois termes :

$$\Delta H = (m_c + m_e)c_e(T_f - T_c) + m_g c_e(T_f - T_0) + \Delta H_{fus}.$$

On remarque alors que  $\Delta H_{fus} = (m_c + m_e)c_e(T_c - T_f) + m_g c_e(T_0 - T_f) > 0$ , donc la température atteinte  $T_f$  est plus faible si on met de la glace à  $0^\circ$  que si on met de l'eau à  $0^\circ$  : pour faire fondre le glaçon, il a dû recevoir de l'énergie afin de "casser" les liaisons intermoléculaires (liaisons H ici, ou liaisons de Van der Waals dans tous les cas), c'est ainsi que tant qu'il y a équilibre entre glace et eau, la température de l'eau ne peut pas augmenter.

On peut alors mesurer l'enthalpie massique de fusion de l'eau  $h_{fus,eau} = \frac{\Delta H_{fus}}{m_g} = 218 \text{ kJ.kg}^{-1}$  à comparer avec la valeur tabulée  $333 \text{ kJ.kg}^{-1}$  (l'important écart avec la valeur tabulée étant dû ici au manque de soin apporté à la réalisation de cette expérience (calorimètre ouvert, équilibre non atteint dans le bain d'eau glacée,...))

On définit de même des enthalpies de sublimation ou de vaporisation, toutes les deux positives. C'est la raison pour laquelle la transpiration est un mécanisme efficace de régulation de la température, ou pourquoi la glace est efficace pour refroidir une boisson (plus que les "glaçons" en pierre à mettre au congélateur).

A l'inverse, les liquéfactions, condensations ou solidifications sont des transitions de phase qui dégagent de l'énergie sous forme de chaleur (par exemple  $\Delta H_{sol} = -\Delta H_{fus}$ ).

## 4 Deuxième principe de la thermodynamique

Nous avons vu dans la première partie le premier principe de la thermodynamique qui nous renseigne sur les transformations possibles d'un système thermodynamique (une transformation n'est possible que si l'énergie est conservée).

Pourtant, même si une transformation est possible, elle ne se réalise pas forcément : si on prend l'exemple du mélange d'eau chaude et d'eau froide dans le calorimètre, on ne peut pas observer de l'eau tiède se transformer en un mélange d'eau chaude et d'eau froide séparées.

On dit que l'expérience du calorimètre est une transformation **irréversible**, et nous allons dans cette partie voir la raison de cette irréversibilité.

### 4.1 Enoncé

Il existe une grandeur extensive appelée **entropie** qui ne peut pas être détruite.

Explication, cela veut dire que lorsque l'on fait un bilan d'entropie sur un système  $\Delta S = S_{ech} + S_{cr} \geq S_{ech}$ . Si on reprend l'exemple de la population d'un pays, cela signifie que nous étudions une population d'humains immortels, donc la population totale ne va jamais diminuer, et on voit bien qu'on ne peut pas "rembobiner le film".

L'entropie  $S$  se mesure en J/K. Cette grandeur extensive n'est pas conservative.

Puisqu'elle ne peut jamais être détruite, l'entropie d'un système isolé ne peut que croître, jusqu'à atteindre son maximum à l'équilibre (il ne se passe plus rien au niveau macroscopique).

### 4.2 Entropie créée et irréversibilité

Plus simplement, on va effectuer un bilan d'entropie lors d'une transformation  $\mathcal{T} : \Delta S = S_f - S_i = S_{ech} + S_{cr}$ .

On va donc voir se dégager l'irréversibilité directement : imaginons que l'on fasse la même transformation "à l'envers"  $\mathcal{T}'$ .

Alors pour cette transformation  $\Delta S' = S_i - S_f = -\Delta S$  puisque l'entropie est une fonction d'état. Les échanges se font maintenant "à l'envers" donc on a  $S'_{ech} = -S_{ech}$ .

On en déduit donc que l'entropie créée pendant la transformation "à l'envers" est  $S'_{cr} = \Delta S' - S'_{ech} = -S_{cr}$ .

Or d'après le second principe  $S_{cr} \geq 0$ , donc  $S'_{cr} \leq 0$ , on en déduit donc que la transformation "à l'envers" est possible si et seulement si  $S_{cr} = 0$ .

Une transformation est réversible si et seulement si lors de celle ci, l'entropie créée dans le système est nulle :  $S_{cr} = 0$ . Une source d'irréversibilité s'accompagne obligatoirement d'une création d'entropie  $S_{cr} > 0$ .

Sources courantes d'irréversibilité :

- Inhomogénéités de températures,
- inhomogénéité de concentration ;
- inhomogénéités de pression ;
- frottements, viscosité, effet Joule

### 4.2.1 Interprétation microscopique de l'entropie

L'entropie mesure le "désordre" au niveau particulaire du système étudié. Par exemple, entre un solide cristallin, un liquide et un gaz, les particules sont de plus en plus désordonnées, l'entropie du système sera donc de plus en plus élevée. C'est par exemple ce qui se passe pour la dilution d'une goutte d'encre dans de l'eau.

## 4.3 Bilan d'entropie

Pour effectuer le bilan d'entropie d'une transformation, il faut écrire  $\Delta S = S_{ech} + S_{cr}$ .  
Pour l'utiliser, il faut donc savoir calculer au moins deux de ces grandeurs.

Le terme d'entropie échangée est facile à déterminer dans le cas où l'extérieur d'un système fermé est maintenu à température constante  $T_0$  (transformation monotherme), on a alors, si on note  $Q$  la chaleur reçue que l'entropie reçue par le système est  $S_{ech} = \frac{Q}{T_0}$ .

(Il faut alors faire un bilan d'énergie pour déterminer  $Q = \Delta H - W'...$ ).

Un cas particulier est évident, si le système est calorifugé,  $Q = 0$ , donc  $S_{ech} = 0$ .

Vous allez alors être amenés à résoudre deux types de problème :

- si on vous dit que la transformation est réversible, alors vous savez que  $S_{cr} = 0$  ;
- si on vous demande de montrer si une évolution est réversible ou non, vous allez devoir calculer  $\Delta S$ .

Enfin, une évolution irréversible adiabatique vérifie  $S_{cr} = 0$  (réversible) et  $S_{ech} = 0$  (adiabatique = pas de transfert de chaleur). On a alors pour une telle transformation  $\Delta S = 0$ , on parle de transformation **isentropique**.

L'entropie est une fonction d'état, donc elle ne dépend que de l'état du système, caractérisé par ses variables d'état  $(n, T, V, P)$ .

Si le système fait un cycle et revient à son état initial  $\Delta S = S_f - S_i = 0$ .

### 4.3.1 Variations d'entropie d'une phase condensée

Pour une phase condensée subissant une évolution monobare réversible entre les températures  $T_1$  et  $T_2 = T_1 + dT$ , on peut estimer la chaleur reçue grâce au premier principe :  $\delta Q = \Delta H = C dT$ . On a alors la variation d'entropie qui est  $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr} = \frac{C dT}{T_1}$ .

Si on effectue alors une transformation monobare réversible de ce solide de  $T_1$  à  $T_2$ , on trouvera :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T} = C \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Toutefois, puisque l'entropie est une fonction d'état, la variation  $\Delta S$  ne dépend que de l'état final et de l'état initial, mais pas du chemin suivi pendant la transformation.

La variation d'entropie d'une phase condensée incompressible et indilatable entre les températures  $T_{ini}$  et  $T_{fin}$  est  $\Delta S = C \ln \left( \frac{T_{fin}}{T_{ini}} \right)$ .

Application : faire le bilan d'énergie et d'entropie lorsque l'on plonge un métal de capacité thermique  $C$  et de température  $T$  dans un bain d'eau glacée, et en déduire si l'évolution est réversible ou non.

Le bain agit comme un thermostat à la température  $T_0 = 273,15$  K, donc en prenant comme système le bloc de métal on peut appliquer le premier principe sous la forme enthalpique :  $\Delta H = Q$ .

On a donc  $Q = C(T_0 - T)$ .

Effectuons maintenant un bilan d'entropie :  $\Delta S = S_{ech} + S_{cr}$ . On a alors  $S_{ech} = \frac{Q}{T_0} = \frac{C(T_0 - T)}{T_0}$ . Le bloc de métal est une phase condensée, donc on a  $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)$ .

On en déduit donc :

$$S_{cr} = \Delta S - S_{ech} = C \left[ \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - \frac{(T_0 - T)}{T_0} \right].$$

Si on trace les deux fonctions  $\ln x$  et  $1 - \frac{1}{x}$ , on s'aperçoit que  $S_{cr} \geq 0$  avec en plus l'équivalence  $S_{cr} = 0 \iff T = T_0$ .

Ainsi, cette évolution n'est réversible uniquement si on met le bloc de métal à la même température que le bain. Sinon, que le bain soit plus ou plus froid que le métal, l'entropie créée est dans les deux cas strictement positive. Une inhomogénéité de température est à l'origine de l'irréversibilité de cette transformation.

### 4.3.2 Gaz parfait

On souhaite déterminer la variation d'entropie lorsque l'on change l'état d'un GP. Puisque  $P, V$  et  $T$  sont liés par l'équation d'état, on ne peut faire varier que deux de ces paramètres librement. Evaluons d'abord la variation d'entropie si on fait varier  $T$  et  $V$ .

On considère une évolution réversible composée en premier d'une évolution isochore réversible suivie d'une évolution isotherme réversible.

Si on fait varier infinitésimalement de manière isochore la température d'un GP de  $T$  à  $T + dT$ , alors on  $dU = C_v dT$  et en appliquant le premier principe  $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q$ . On a donc  $\delta Q = C_v dT$ , et donc  $dS = \frac{C_v dT}{T}$ .

On peut alors intégrer cette relation et on trouve pour la variation d'entropie d'un GP réversible et isochore de  $T_i$  à  $T_f$  :  $\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ .

Si on fait varier le volume de  $V$  à  $V + dV$  d'un GP au cours d'une transformation infinitésimale réversible isotherme  $T = T_0$ , alors on a  $Q + W = \Delta U = 0$  car l'énergie interne ne dépend que de la température. On a alors  $Q = PdV$ , et par conséquent  $\Delta S = \frac{PdV}{T_0} = \frac{nRdV}{V}$ .

On peut alors maintenant faire varier le volume entre  $V_{ini}$  et  $V_{fin}$  et on trouve pour la variation d'entropie du système  $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_{fin}}{V_{ini}}\right)$ .

Toutefois, puisque l'entropie est une fonction d'état, la variation  $\Delta S$  ne dépend que de l'état final et de l'état initial, mais pas du chemin suivi pendant la transformation.

Pour un gaz parfait évoluant d'un état d'équilibre initial  $(V_i, T_i)$  à un état d'équilibre final  $(V_f, T_f)$ , la variation d'entropie est :

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

On peut aussi choisir comme variables du système thermodynamique  $(P, T)$  et on a alors  $\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \ln\left(\frac{nRT_f/P_f}{nRT_i/P_i}\right) = \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$ , on trouve alors avec la relation entre les capacités thermiques pour le GP  $C_p = C_v + nR$  :

Pour un gaz parfait évoluant d'un état d'équilibre initial  $(P_i, T_i)$  à un état d'équilibre final  $(P_f, T_f)$ , la variation d'entropie est :

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right).$$

Application : Détente de Joule- Gay Lussac

On considère une enceinte calorifugée de volume  $V$  contenant un GP à la pression  $P$  et température  $T$  reliée par un robinet à une enceinte de même volume préalablement vide. A l'instant initial, on ouvre le robinet. Que se passe-t'il? Réversible?

On prend comme système l'intérieur des deux enceintes. Il s'agit d'une transformation isochore, le volume restant fixé à  $2V$ . On applique le premier principe au système et on trouve  $\Delta U = Q + W = 0 + 0$  car les parois du système sont adiabatiques et le volume constant (pas de travail des forces de pression). Or  $\Delta U = \Delta U_g + \Delta U_v$  par extensivité, mais l'énergie interne du vide est nulle (pas d'agitation moléculaire dans le vide), donc l'énergie interne du gaz ne varie pas. On en déduit donc, puisque l'énergie interne d'un GP ne dépend que de la température que la température finale est  $T$ .

On a donc une pression finale  $P_f = P/2$ .

Effectuons maintenant un bilan d'entropie sur le système :  $\Delta S = S_{ech} + S_{cr}$ . Puisque l'évolution est adiabatique  $S_{ech} = 0$ . On peut aussi calculer la variation d'entropie et on trouve  $\Delta S = nR \ln 2$ .

On a donc  $S_{cr} = nR \ln 2 > 0$  donc l'évolution est irréversible. Une inhomogénéité de densité particulière (concentration) est à l'origine de l'irréversibilité de cette transformation.

### 4.3.3 Lois de Laplace

On considère un GP suivant une évolution adiabatique réversible de l'état  $(P_i, V_i, T_i)$  à  $(P_f, V_f, T_f)$ .

Puisque l'évolution est adiabatique réversible, elle est isentropique  $\Delta S = S_{ech} + S_{cr} = 0 + 0$ .

On peut donc exprimer la variation d'entropie pour les variables  $(T, V)$  par exemple et  $\Delta S = C_v \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$ .

Or on a vu les expressions de  $C_p$  et  $C_v$  en fonction de  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  pour un GP :  $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$  et  $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$ .

On a alors :

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right) = 0.$$

On en déduit donc les **lois de Laplace**.

Lors de l'évolution **adiabatique et réversible** d'un gaz parfait on a les relations suivantes appelées lois de Laplace :

$$TV^{\gamma-1} = cte \quad ; \quad PV^\gamma = cte \quad \text{ou} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = cte.$$

## 4.4 Entropie de changement d'état

Considérons un système thermodynamique subissant une transformation réversible et isotherme passant de la phase 1 à la phase 2.

Puisque la température du système reste constante, la pression aussi pendant tout le changement de phase.

On peut donc faire un bilan d'enthalpie (la pression est constante)  $\Delta H = Q$  et un bilan d'entropie  $\Delta S = S_{ech} + S_{cr}$ .

La température étant constante, la variation d'entropie lors de ce changement d'état est  $\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T}$ .

On en déduit donc comme attendu qu'une fusion, une vaporisation et une sublimation augmentent l'entropie du système (le désordre moléculaire augmente) alors qu'une condensation, une solidification ou une liquéfaction la diminuent.