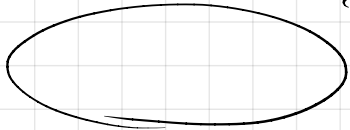


Entropie

Energie : grandeur extensive $\times$ grandeur intensive
 $\rightarrow$ dimension additive pour système : somme de ses parts. $\rightarrow$ même pour système et ses parts

travail mécanique déplacement $\times$ force F : $|w| = F \cdot \Delta x$
travail du volume volume V $\times$ pression P : $|w| = P \cdot \Delta V$
travail électrique charge q $\times$ tension ΔE élect. : $|w| = \Delta E \cdot \Delta q$

pour chaleur q :  ? température T

Clausius (1822-1888) $\Rightarrow$ Entropie S [$J K^{-1}$]

$q_{rev} = T \Delta S$ ou $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$
transf. de la chaleur de manière réversible $\Rightarrow$ très lentement sans changer T

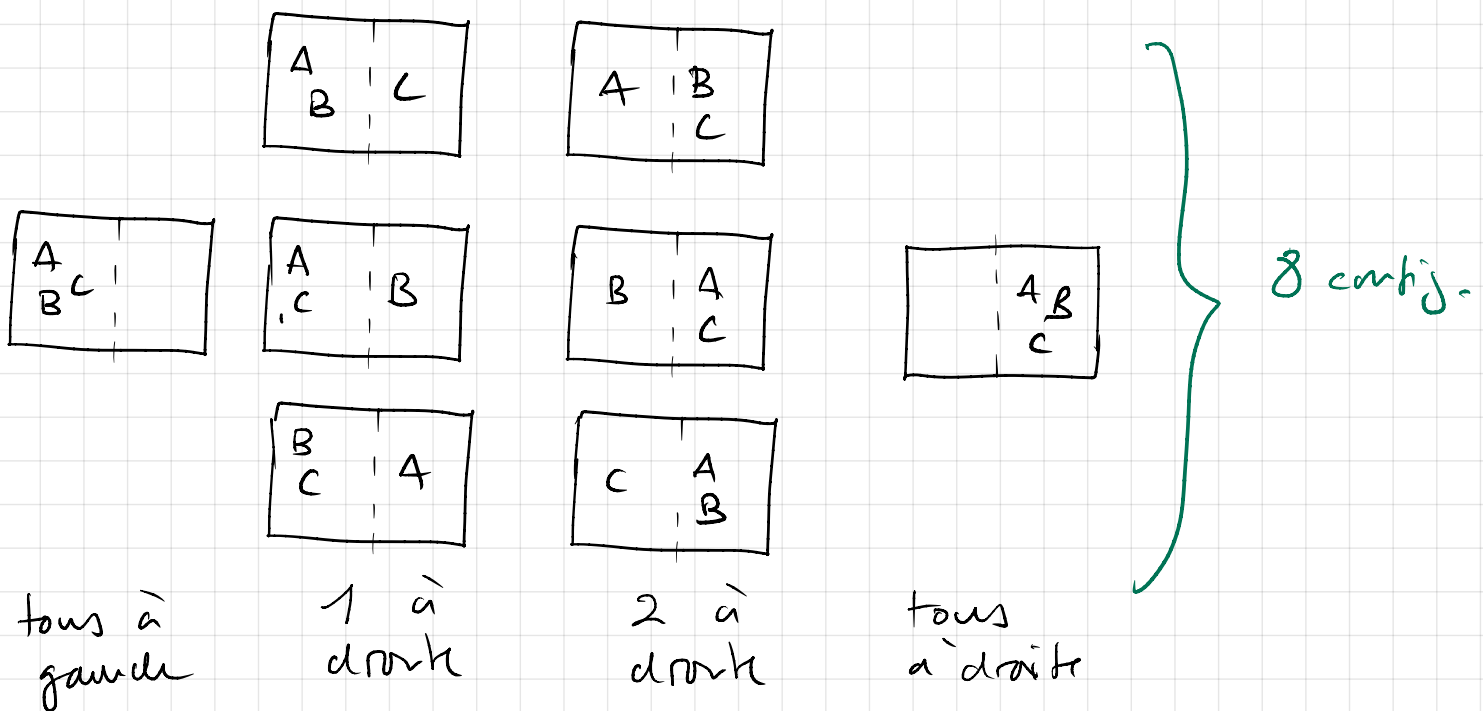
Définition statistique

Boltzmann (1844-1906)

$$S = k_B \ln W$$

$$k_B = R/N_A = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Exemple molécules A, B, C



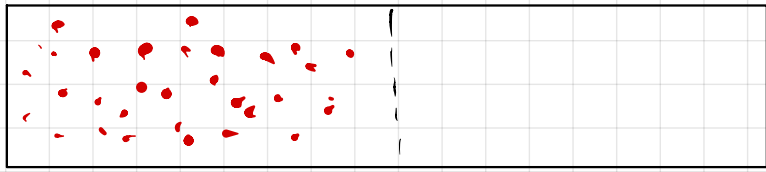
$$W = 8 = 2^3$$

no. molécules (pointing to 3)
no. pos. (pointing to 2)

$$\text{général } W = g^n$$

probabilité pour un état : $\frac{1}{W} = \left(\frac{1}{g}\right)^n$

pour un gaz :



1 mole $\rightarrow n = N_A$

p.ex trouver toutes molécules de O_2 dans une seule moitié d'une salle

$$V = 50 m^3$$

$$n = 0.2 \cdot \underbrace{5 \cdot 10^4 L \cdot N_A \text{ mol}^{-1} / 24 L \text{ mol}^{-1}}_{\text{no mol.}}$$
$$= \underline{2.5 \cdot 10^{26}}$$

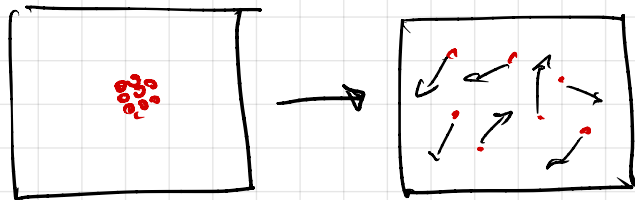
$y = 2$ nombre de compartiments

$\Rightarrow$ no. micro-états

$$\Omega = y^n \approx 2^{10^{26}}$$

Probabilité : $\frac{1}{\Omega} = \left(\frac{1}{2}\right)^n = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{26}} = \underline{10^{-3 \cdot 10^{25}}}$

Expansion spontanée



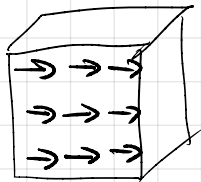
$\Omega \sim$ désordre du système $\sim \underline{\underline{S}}$

transformations spontanées augmentent désordre
 $\Rightarrow$ augmentent S

Troisième principe

1. cristal parfait

à $T = 0K$
une seule config.



$$W = 1 \Rightarrow S = k_B \ln \underbrace{W}_0 = 0$$

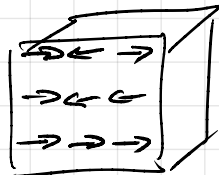
Entropie pour parfait
cristal à 0K est nulle

troisième principe

2. 2 directions possible

$$W = 2^n$$

pour 1 mol $n = N_A$

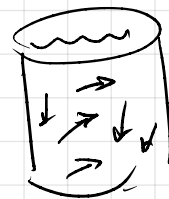


$$S = k_B \ln W = k_B N_A \ln 2 = R \ln 2 = \underline{5.76 \text{ J K}^{-1}}$$

3. cristal fondu, 1000 directions possible

$$W = 1000^N$$

$$S = R \ln 1000 = \underline{57 \text{ J K}^{-1}}$$



Troisième principe $\Rightarrow$ valeur de l'entropie S
absolue est accessible

loi de Hess :

$$\Delta S_r^0 = \sum_i S^0(\text{prod})_i - \sum_j S^0(\text{réact})_j$$

Example 4.7

le volume donne

$$V_i = 1.12 \text{ l}$$

$$V_f = 2.24 \text{ l}$$

$\Rightarrow$ no. d'états W double aussi

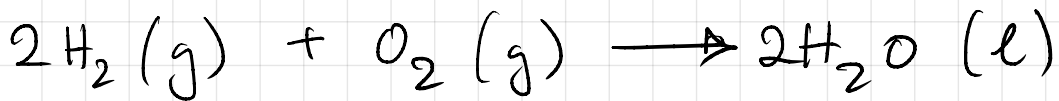
$$S_f = k_B N_a \ln W$$

$$S_f = k_B N \ln 2W$$

$$\Delta S = k_B N_a (\ln 2W - \ln W)$$

$$= k_B N_A \cdot \ln 2 = \underline{5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Reaction



→ Reaction
spontaneous

maïs :

3 mol faz

→ 2 mol liquide

$$\Delta S_r^\circ = -327 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



ici $\Delta H_r' = \underline{-572 \text{ kJ/mol}}$

avec $P = \text{cste}$ $\Delta H_r^\circ \rightarrow$ chaleur

pour $T = 298 \text{ K}$ $\Delta S_{\text{ext}}^\circ = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \underline{1919 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$

plus grand 
que ΔS_r° du système

S_{global} augmente !