

Chapitre III : Le Second Principe

Dr. L. HAMMAL

1 – TRANSFORMATIONS REVERSIBLES, IRREVERSIBLES

On appelle *transformation réversible* une transformation telle qu'il est constamment possible d'inverser le sens de la transformation en repassant par les mêmes états que ceux de la transformation directe. Une telle évolution interdit donc toute dissipation (frottements) et ne peut être envisagée que comme *quasi-statique*. Elle est constituée d'une *succession d'états d'équilibres* infinitement voisins.

Le concept de transformation réversible est donc une idéalisation et l'expérience montre qu'il en est tout autrement dans la réalité. Il suffit pour s'en convaincre de considérer un mélange réactif où le système évolue spontanément vers un nouvel état d'équilibre. On peut aussi observer un bloc de glace glissant sur une surface : le frottement se traduit par l'apparition d'eau à l'interface, eau qui nécessiterait un apport extérieur d'énergie pour se resolidifier. Une telle transformation est dite *irréversible*.

2 - INSUFFISANCE DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le premier principe (ou principe d'équivalence) ne distingue pas la nature des échanges d'énergie avec l'extérieur. Si travail et chaleur sont équivalents en termes de bilan d'énergie, il apparaît qu'il n'est pas toujours possible d'imposer la répartition de la nature des échanges sous une forme ou l'autre (l'expérience montre d'ailleurs que certaines transformations sont impossibles). En d'autres termes, le premier principe ne nous est d'aucun secours pour évaluer si une transformation est réalisable ou non, dès lors que celle-ci ne viole pas le principe d'équivalence. Par exemple, si lors d'une évolution la production de travail est accompagnée de dissipation (irréversible), il est impossible d'annuler la part de chaleur correspondante. On peut alors pressentir que pour des états initial et final donnés, les irréversibilités tendent à réduire la production de travail au profit de la quantité de chaleur dégagée, une transformation réversible correspondant au travail produit maximal. Ainsi, la description d'évolutions réelles nécessite la prise en compte de cette répartition, la chaleur étant amenée à y jouer un rôle primordial et les transformations réversibles un rôle particulier.

3 - NECESSITE ET OBJECTIF D'UN DEUXIEME PRINCIPE

Les considérations du paragraphe précédent montrent qu'il est nécessaire de caractériser le sens d'une évolution et de rendre compte de son éventuel caractère irréversible. C'est l'objectif du deuxième principe.

Celui-ci doit par exemple être capable de traduire la formulation de Langevin : "*Si un changement est spontanément réalisable, le changement inverse ne l'est pas*", ou celle de Kelvin : "*La nature ne peut revenir en arrière*".

4. EVOLUTION THERMODYNAMIQUE, ENTROPIE

4.1. Problématique

Comment prédire si un système thermodynamique est à l'équilibre ou en évolution ? De plus, en cas évolution, comment connaître le sens de cette évolution ?

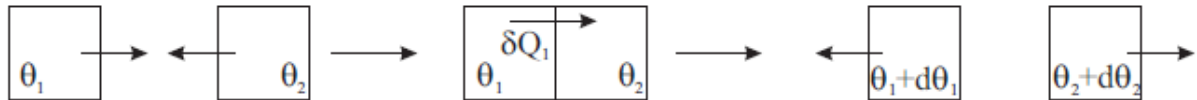
En mécanique, un objet immobile est dans une position stable (équilibre) s'il se trouve sur un minimum de son énergie potentiel. Dans le cas contraire, comme $F = \text{grad}V$, son évolution se fait vers le minimum de potentiel.

En résumé, le sens de l'évolution se fera pour $dV < 0$ et l'équilibre sera lorsque $dV = 0$.

Il existe en thermodynamique une façon similaire de comprendre l'évolution et l'équilibre.

Exemple : le contact thermique

Soit deux solides de température θ_1 et θ_2 que l'on met en contact pendant un très court instant de sorte qu'ils échangent thermiquement de l'énergie sans que leur température évoluent significativement. Cherchons une grandeur du système complet (les deux solides) comparable à l'énergie potentiel en mécanique.



$$C_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Si $\theta_1 > \theta_2$ intuitivement le transfert d'énergie thermique se fait de 1 vers 2, donc $\delta Q_1 < 0$ et que l'énergie se conserve donc $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$

Posons $\theta_i = T_i > 0$ où $i = 1, 2$ et T_i la température des gaz parfait par exemple, on a alors :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0$$

Si maintenant $T_1 = T_2 = T$, le système devrait être à l'équilibre. On voit que dans ce cas :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

On voit dans cet exemple que $\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2}$ joue le même rôle (au signe près) que l'énergie potentiel dans un problème de mécanique.

Entropie

On reprend le raisonnement de l'exemple précédant en s'intéressant à l'évolution d'un système le long d'une suite d'état d'équilibre thermodynamique c'est à dire le long d'un chemin réversible. On définit alors la variation infinitésimal de l'entropie de la manière suivante :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Où T est la température thermodynamique qui, comme on le verra par la suite est la même que la température du gaz parfait.

Comme $dU = -PdV + \delta Q_{\text{rev}}$ on trouve que : $dU = -PdV + TdS$ ou bien $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \dots\dots(1)$

4.2. Second principe

4.2.1. Énoncé

Pour un système thermiquement ISOLE la variation d'entropie est soit positive soit nulle.

On a : $dS > 0$ si la transformation est irréversible

et $dS = 0$ si la transformation est réversible

4.2.2. Remarques importantes

Le signe de la variation d'entropie indique le sens d'évolution d'un système thermiquement isolé. En effet, dans ce cas et seulement dans ce cas, les transformations irréversibles définissent la flèche du temps (présence de courant) et parler d'évolution n'a de sens que pour ces dernières. Le second principe nous indique alors le sens d'évolution ; celui où $dS > 0$. Pour les transformations réversibles on ne peut pas distinguer le sens d'évolution.

Si le système n'est pas thermiquement isolé, le second principe ne s'applique pas. Il faut inclure le système étudié dans un système isolé de dimension plus grande.

4.2.3. Conséquence du second principe et propriété de l'entropie

L'entropie définit l'évolution d'un système thermodynamique.

L'entropie est une grandeur extensive

L'entropie est une grandeur d'état. C'est donc une grandeur propre au système (contrairement à Q) qui ne dépend pas du chemin suivi.

Démonstration dans le cas d'un gaz parfait

On a $U = U_0 + C_v T$, ainsi de la relation (1) on tire :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \frac{C_v}{U - U_0} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} = 0$$

- L'entropie d'un système isolé ne peut que croître ou rester constante : $\Delta S = S^p \geq 0$
- Pour un cycle : $\Delta S = 0$
- Pour une transformation réversible : $dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$
- Une transformation adiabatique réversible est une transformation isentropique $dS = 0$

4.2.4. Autres formulations du second principe

- **Énoncé de Clausius** : La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.
- **Énoncé de Kelvin** : Un système décrivant un cycle monotherme ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur.

Le second principe permet également de préciser la définition de la **réversibilité d'une transformation** : Une transformation est réversible si la création d'entropie S^p est nulle

5. Entropie du gaz parfait

En utilisant la relation (1) et en posant que $dU = C_v dT$ on trouve que, l'entropie du gaz parfait est :

$S = S_0 + C_v \ln T + nR \ln V$ On a aussi : $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$ et en posant $dH = C_p dT$ on trouve :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$S = S_0 + C_p \ln T + nR$$



$$\ln \frac{P_f}{P_i}$$

6. Calcul des variations d'entropie

D'après la formule de définition de l'entropie, $\Delta S_{AB} = S_B - S_A$. $dS_{AB} = dQ/T$

- il suffira pour calculer la variation d'entropie d'un système entre deux états A et B, d'imaginer une transformation **réversible** allant de A vers B

- à 0K, les corps purs ont tous la **même entropie $S_0 = 0$** , car à cette température tous les corps purs sont cristallisés et donc parfaitement ordonnés ($W = 1$ et donc $S_0 = 0$)

Au cours d'une transformation **élémentaire et réversible**, on a :

$$dU = dQ + dW = dQ - pdV$$

soit pour l'entropie

$$dS = dQ/T = (dU + pdV)/T$$

6.1. Transformation isochore ($V = \text{cte}$)

$$\text{alors, } dS = dU/T = mc_v dT/T \Rightarrow \text{soit, } \Delta S = mc_v \ln(T_2/T_1)$$

6.2. Transformation isobare ($p = \text{cte}$)

$$\text{alors, } dS = (dH - Vdp)/T = mc_p dT/T \Rightarrow \text{soit, } \Delta S = mc_p \ln(T_2/T_1)$$

6.3. Transformation isotherme ($T = \text{cte}$)

$$dS = pdV/T = nR(dV/V) \Rightarrow \Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$$

car à $T = \text{cte}$ et pour un gaz idéal: $\Delta U = \Delta H = 0$

6.4. Transformation isentropie (adiabatique) ($S = \text{cte}$): $dS = 0$ et $S_2 = S_1$

6.5. Entropie d'un système isolé fermé

a) **Système isolé**: dans un système isolé (adiabate et fermé) on a $dQ = 0$ et donc $dS = 0$.

" L'entropie d'un système isolé ne peut donc qu'augmenter ou rester constante "

6.6. Entropie échangée

On appelle **source de chaleur** tout milieu extérieur envisagé dans sa capacité à échanger de l'énergie calorifique (thermique) avec le système.

Remarque : le mot source ne doit surtout pas faire penser que le milieu extérieur contient de la chaleur ; le milieu extérieur contient de l'énergie cinétique, potentielle, interne.

Nous limiterons nos propos à des sources de chaleur à température **uniforme**.

Si δQ est la quantité de chaleur échangée par le système entre les instants t et $t + dt$ avec une source à température T_s , l'entropie δS_e échangée sera :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_s} \Rightarrow \Delta S_e = \int_i^f \frac{dQ}{T_s}$$

6.6. 1. Cas d'une source de chaleur à température constante

Le milieu extérieur échange de la chaleur sans changer de température -milieu extérieur régulé en température (thermostat) ou à très forte capacité calorifique (eau d'un lac, d'une rivière, de mer, air atmosphérique,

Pendant l'intervalle de temps Δt où système et milieu extérieur sont en contact thermique, ils échangent une quantité de chaleur Q et une entropie $\Delta S_e = Q / T_s$.

6.6. 2. Cas de n sources de chaleur à température constante

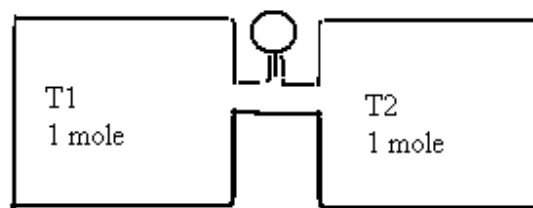
Soit Q_i la quantité de chaleur échangée par le système avec la source i à température T_i . Au cours de la transformation, les sources sont successivement ou en même temps en contact thermique avec le système.

$$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

L'entropie échangée est :

6.7. Entropie des mélanges de deux gaz parfaits

6.7.1. Mise en contact thermique de deux gaz parfaits à des températures différentes



Pour chacun des compartiments on a $dU = \delta Q + 0 = C_v dT$ car les parois sont indéformables. Si on considère une transformation équivalente réversible pour chacun des compartiments, on a

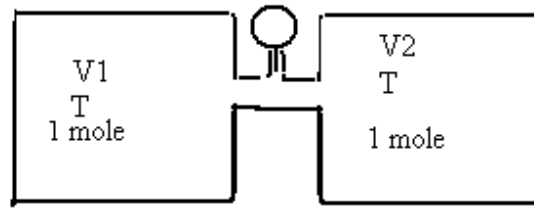
$dS_{\text{rév}} = C_v dT$. On sait que le système va s'équilibrer à la température $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$

$$\text{D'où : } \Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_1}\right) \dots \text{et } \Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2T_2}\right)$$

$$\text{Ainsi } \Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_v \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}\right) \dots$$

Donc, on voit bien que pour toutes températures T_1 et T_2 , l'entropie du système total (isolé), augmente, car la transformation est réversible.

6.7.2 Mise en contact de deux gaz parfaits à des températures identiques

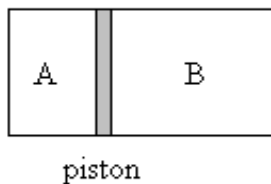


Isotherme $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ on sait que: $V_f = V_1 + V_2$ et que $\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \ln\left(\frac{V_f}{V_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_f}{V_2}\right)$

$$\text{Ainsi on obtient : } \Delta S_T = R \left[\ln\left(\frac{V_f}{V_1}\right) + \ln\left(\frac{V_f}{V_2}\right) \right] = R \left[\ln\left(\frac{V_f}{V_1}\right) \times \left(\frac{V_f}{V_2}\right) \right] = R \left[\ln\left(\frac{V_f^2}{V_1 V_2}\right) \right] = R \left[\ln\left(\frac{(V_1 + V_2)^2}{V_1 V_2}\right) \right]$$

Exercice d'application

1) Un réservoir cylindrique **indéformable**, de volume $V = 30 \text{ litres}$, est séparé en deux compartiments notés A et B par un piston qui peut soit se déplacer sans frottement, soit être bloqué.



Le compartiment A contient une mole d'un gaz parfait monoatomique et le compartiment B contient une mole d'un autre gaz parfait monoatomique. A l'état initial, les paramètres d'état de chacun des gaz sont :

$$p_A, V_A = 5 \text{ litres}, T_A = 800 \text{ K}$$

$$p_B, V_B = 25 \text{ litres}, T_B = 200 \text{ K}$$

1)a) Les parois du réservoir sont adiabatiques, le piston est perméable à la chaleur et bloqué.

- calculer T' température finale commune aux deux gaz et la variation d'entropie ΔS_{1a} du système $(A + B)$ au cours de cette transformation

- discuter et justifier le signe de ΔS_{1a}

- application numérique : calculer p_A, p_B, T' et ΔS_{1a}

1)b) Le système étant dans l'état final obtenu au **1)a)**, on rend les parois du cylindre perméable à la chaleur et on les met en contact avec une source à température T' . On débloquent brusquement le piston.

- que peut-on dire de l'évolution ?
- calculer la variation d'entropie ΔS_{1b} du système ($A+B$)
- calculer l'entropie échangée S_e par le système ($A+B$) avec la source de chaleur à température T'
- application numérique : calculer ΔS_{1b}

2) Les parois du cylindre sont de nouveau adiabatiques, les deux gaz sont remis dans les états $p_A, V_A = 5 \text{ litres}, T_A = 800 \text{ K}$ d'une part et $p_B, V_B = 25 \text{ litres}, T_B = 200 \text{ K}$ d'autre part. Un système d'ouverture permet l'écoulement des gaz dans l'ensemble des deux compartiments et donc leur mélange.

- calculer la température atteinte T_M
 - calculer les pressions partielles de chacun des gaz ainsi que la pression totale p_M
 - comparer T_M, p_M aux valeurs correspondantes atteintes en **1)b)**
 - calculer la variation d'entropie ΔS_2 du système ($A+B$)
 - discuter et justifier le signe de ΔS_2
 - de la comparaison des transformations **1)a+b)** et **2)**, déduire ΔS_M entropie de mélange des gaz
 - justifier le signe de ΔS_M
 - application numérique : calculer ΔS_2 et ΔS_M
- Solut

Entropie d'irréversibilité

1)a) Le système ($A+B$) est isolé mécaniquement et thermiquement, les systèmes A et B sont en contact thermique et isolés mécaniquement. Ils évoluent vers un état d'équilibre où ils même température T' .

$$\Delta U_{A+B} = W_{A+B} + Q_{A+B} = 0 = \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{3}{2} R(T' - T_A) + \frac{3}{2} R(T' - T_B)$$

$$\Rightarrow T' = \frac{T_A + T_B}{2} = 500 \text{ K}$$

$$\Delta S_{1a} = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_A + T_B}{2T_A} + \frac{3}{2} R \ln \frac{T_A + T_B}{2T_B} = \frac{3}{2} R \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} = 5,57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta S_{1a} = S_{ec1a} + S_{c1a} = S_{c1a} > 0$ puisque la transformation 1a est adiabatique et irréversible (pas d'équilibre thermique initial)

$$\Delta S_{1a} > 0 \quad \forall T_A, T_B \Leftrightarrow \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} > 1 \Leftrightarrow (T_A - T_B)^2 > 0 : \text{condition vérifiée}$$

$$p_A = \frac{RT_A}{V_A} = 13,3 \text{ Pa} \quad ; \quad p_B = \frac{RT_B}{V_B} = 0,665 \text{ Pa}$$

1)b)

Les pressions n'étant pas identiques, au déblocage du piston, ce dernier va se déplacer. A l'équilibre, il y aura égalité des pressions (équilibre mécanique) et égalité des températures (équilibre thermique).

Chaque compartiment, dans l'équilibre final, est à température T' et son volume est $\frac{V_A + V_B}{2}$

La transformation sera irréversible puisqu'initialement les compartiments A et B ne sont pas en équilibre mécanique.

$$\Delta S_{1b} = R \ln \frac{V_A + V_B}{2V_A} + R \ln \frac{V_A + V_B}{2V_B} = R \ln \frac{(V_A + V_B)^2}{4V_A V_B} = 4,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta U_{A+B} = \frac{3}{2} R(T' - T_A) + \frac{3}{2} R(T' - T_B) = 0 = Q_A + Q_B \quad \text{puisque } W_{A+B} = 0$$

$$S_e = \frac{Q_A}{T'} + \frac{Q_B}{T'} = 0 \Leftrightarrow \Delta S_{1b} = S_c > 0 \quad \forall T_A, T_B$$

2)

Chaque gaz se mélange et occupe le volume $V_A + V_B$

$$\Delta U_{A+B} = W_{A+B} + Q_{A+B} = 0 = \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{3}{2} R(T_M - T_A) + \frac{3}{2} R(T_M - T_B)$$

$$T_M = \frac{T_A + T_B}{2} = T' = 500 \text{ K}$$

$$p_M = \frac{2RT_M}{V_A + V_B} = \frac{RT'}{(V_A + V_B)/2} = p' = 2,77 \text{ Pa}$$

$$\Delta S_2 = \frac{3}{2} R \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} + R \ln \frac{(V_A + V_B)^2}{V_A V_B} = 21,98 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_M = \Delta S_2 - \Delta S_{1a} - \Delta S_{1b} = \frac{3}{2} R \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} + R \ln \frac{(V_A + V_B)^2}{V_A V_B} - \frac{3}{2} R \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} - R \ln \frac{(V_A + V_B)^2}{4V_A V_B}$$

$$= 2R \ln 2 = 11,53 J.K^{-1}$$

$$\Delta S_2 = S_{ec2} + S_{cr2} = S_{cr2} > 0 \quad \forall T_A, T_B, V_A, V_B$$

Cette entropie est évidemment positive puisqu'elle correspond au mélange intime des deux gaz, opération irréversible.

7.Fonction enthalpie libre G (Fonction de Gibbs)

deuxième principe de la thermodynamique permet de prévoir le sens de l'évolution des systèmes isolés : leur entropie ne peut qu'augmenter. Il fixe également la condition d'équilibre d'un système isolé : son entropie est maximum.

Les systèmes chimiques sont rarement isolés, ils sont le plus souvent fermés : ils échangent de l'énergie avec l'extérieur, en général à température et pression constantes. Il est donc important de préciser, pour ces systèmes, leur sens d'évolution et leur condition d'équilibre.

7.1. Enthalpie libre G

Lors d'une transformation irréversible d'un système isolé on a toujours :

$$Q_{\text{irrev}} < Q_{\text{rev}} \text{ et } W_{\text{irrev}} > W_{\text{rev}}$$

Appelons dG la différence : $(dQ_{\text{irrev}} - dQ_{\text{rev}})$, ou la différence : $(dW_{\text{rev}} - dW_{\text{irrev}})$, variation infinitésimale d'une fonction G;

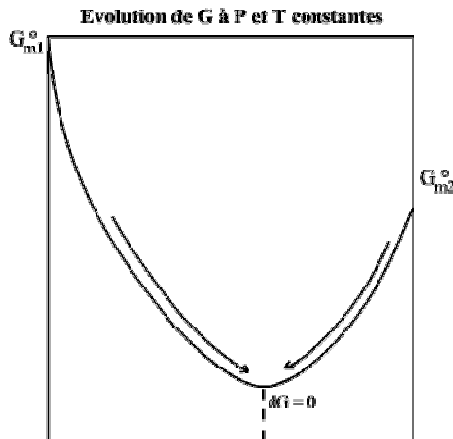
on sait que $dQ_{\text{rev}} = T.dS$ et que $\Delta H = Q_{\text{irrev}}$ à T et P constantes; on en déduit : $dG = dH - T.dS$, soit :

$[dG = \Delta G = \Delta H - T. \Delta S \text{ à T et P constantes}]$

La fonction G, combinaison linéaire des fonctions d'état H, T et S (ou U, V, P, T, S), est aussi une fonction d'état qui peut se définir par la relation mathématique : $G = H - T. S$

7.2. Critère d'évolution spontanée d'un système

Le critère d'évolution lié à cette fonction d'état G pour une transformation effectuée à température et pression constantes devient, par application du deuxième principe :



* pour une transformation réversible : $(\delta Q_{\text{irrev}} - \delta Q_{\text{rev}}) = dG = 0$, d'où $\Delta G = 0$: aucune modification des variables du système n'a lieu, le système est en **état d'équilibre** thermodynamique;

* pour une transformation irréversible, $dG < 0$, d'où $\Delta G < 0$, le système peut **évoluer spontanément**.

* pour le cas où $\Delta G > 0$, le système **ne peut plus évoluer spontanément** dans le sens considéré pour la transformation sans apport d'énergie de l'extérieur.

La fonction G exprime donc le critère de spontanéité des processus d'évolution des systèmes.

7.3. Expression différentielle de l'enthalpie libre G

L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S \Rightarrow dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

or $dW = -P.dV$ et $dQ = T.dS$ pour un processus réversible

soit : $dU = dQ - P.dV = T.dS - P.dV$ et : **$dG = V.dP - S.dT$** (*)

si l'on suppose que la transformation isotherme intéresse n moles de gaz parfait, on peut écrire :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = V \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

et si le gaz est parfait par hypothèse, on en déduit, avec $V = \frac{nRT}{P}$: $\Delta G = n.R.T.Ln(P_2/P_1)$

et si $P_1 = 1$ atmosphère (conditions standard) : $\Delta G = G_{T,P2} - G_T^\circ = n.R.T.Ln P_2$

G est fonction de P et de T : $G = G(P, T)$. On peut exprimer dG en fonction de ses dérivées partielles : $dG = \left(\frac{dG}{dP}\right)_T dP + \left(\frac{dG}{dT}\right)_P dT$ (**)

Par identification des deux dernières équations((*) et (**)) : $V = \left(\frac{dG}{dP}\right)_T$ et $S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_P$

8. Entropie molaire d'un corps pur(Troisième principe de la thermodynamique)

8.1. Entropie molaire d'un corps pur

L'entropie molaire standard est définie par : $S_m(T, P) = S(T, P, n) / n$

où $S_m(T, P)$ est en $J.K^{-1}.mol^{-1}$. On note **$S_m^\circ(T)$** l'entropie molaire standard d'un corps pur à $P = P^\circ = 1$ bar.

8.2. Principe de Nernst : 3^{ème} principe de la thermodynamique

L'entropie molaire de tous les corps purs parfaitement cristallisés dans leur état stable est nulle à 0 K :

$$S_m(0 K, P, \text{crist}) = 0 \quad \text{et} \quad S_m^\circ(0 K, \text{crist}) = 0$$

La signification de ce principe est qu'il n'y a aucun désordre dans un cristal pur à $T = 0$ K.

Remarques.

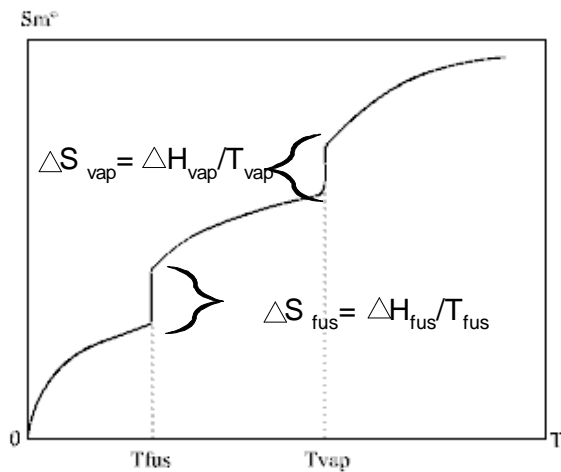
- Si le cristal présente des défauts (lacunes, interstitiels, dislocations...) : $S_m^\circ(0 K) > 0$.
- Si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques, $S_m^\circ = 0$ pour la forme la plus stable.

8.3. Calcul de l'entropie molaire d'un corps pur

Les calculs seront effectués à pression constante. L'entropie molaire standard se calcule à partir de : $dS_m^\circ(T) = \delta Q / T$, Or à $P = \text{Cte}$, on rencontre deux situations :

- soit : $\delta Q = C_p^\circ . dT$
- soit : $Q = \Delta H^\circ m_{\text{changement d'état}}$

On en déduit que l'expression générale de calcul de $S_m^\circ(T)$ est :



$$S_m^\circ(T) = S_m^\circ(0K) + \Delta S_m^\circ \left(C_{pm}^\circ(\text{solide}) \frac{dT}{T}, \text{ de } T = 0 \text{ K à } T(\text{fusion}) \right) + \frac{\Delta H^\circ(\text{fusion})}{T(\text{fusion})} + \Delta S_m^\circ \left(C_{pm}^\circ(\text{liquide}) \frac{dT}{T}, \text{ de } T = T(\text{fusion}) \text{ à } T(\text{vaporisation}) \right) + \frac{\Delta H_m^\circ(\text{vaporisation})}{T(\text{vaporisation})} + \Delta S_m^\circ \left(C_{pm}^\circ(\text{gaz}) \frac{dT}{T}, \text{ de } T(\text{vaporisation}) \text{ à } T(\text{final}) \right)$$