

Deuxième loi : entropie

Limitations aux transformations d'énergie

La première loi de la thermodynamique est une affirmation de l'équivalence des diverses formes d'énergie et de la conservation de celle-ci. Ce principe n'impose cependant aucune restriction à la direction des transformations énergétiques, pas plus qu'à l'impossibilité de réaliser certaines transformations. En d'autres mots : même si la première loi de la thermodynamique permet de dresser un bilan énergétique, elle ne fournit aucune indication sur la raison pour laquelle un processus a lieu dans une direction donnée.

Processus spontané et entropie

On dit d'un processus qu'il est spontané s'il se produit sans intervention extérieure. Un processus spontané peut être lent ou rapide. La thermodynamique permet de déterminer la direction d'un processus mais non sa vitesse. Par exemple, selon les lois de la thermodynamique, le diamant est spontanément transformé en graphite. Le fait qu'on n'observe pas ce phénomène ne signifie pas que la prévision soit fautive, mais simplement que le processus est trop lent pour qu'on puisse le détecter.

Pour mieux comprendre cette notion de spontanéité, considérons les processus suivants:

1. Une balle descend une pente mais ne la remonte jamais spontanément.
2. Exposé à l'air humide, l'acier rouille spontanément; cependant l'oxyde de fer de la rouille n'est jamais transformé spontanément en fer métallique et en oxygène.
3. Un gaz remplit un contenant de façon uniforme; il n'est jamais confiné dans un des coins du contenant.
4. La chaleur passe toujours d'un objet chaud à un objet froid; le processus inverse n'a jamais lieu spontanément.
5. À des températures inférieures à 0 °C, l'eau gèle spontanément; à des températures supérieures à 0 °C, la glace fond spontanément.

Quel principe de la thermodynamique permet d'expliquer pourquoi, dans des conditions données, chacun de ces processus a lieu dans une et une seule direction? Quand la thermodynamique était une science jeune, on pensait que la clé du problème résidait dans l'exothermicité : en d'autres termes, on pensait que, pour qu'il soit spontané, un processus devait être accompagné d'un dégagement de chaleur (tendance vers un état d'énergie minimum). En effet, de nombreux processus spontanés sont exothermiques. Mais il y en a aussi qui sont endothermiques, comme la fonte de la glace qui a lieu spontanément à des températures supérieures à 0 °C.

Quel est donc le facteur commun qui permet d'expliquer la spontanéité unidirectionnelle des différents procédés mentionnés ci-dessus? Après bien des années de recherche, les scientifiques l'ont identifié comme étant l'augmentation d'une propriété appelée entropie (S). C'est l'augmentation d'entropie dans l'univers qui permet d'expliquer la spontanéité d'un processus.

Ainsi fut postulé le deuxième principe de la thermodynamique, qui permet de savoir quelles sont les transformations possibles parmi celles qui conservent l'énergie. **Dans tout processus spontané, il y a toujours augmentation de l'entropie de l'univers.** Quand un processus est équilibré ou réversible, la variation d'entropie de l'univers est nulle.

Deuxième principe de la thermodynamique. Approche macroscopique

Ce deuxième principe de la thermodynamique s'énonce comme suit : pour toute transformation réversible dans un système fermé, le rapport entre la chaleur échangée et la température à laquelle se réalise l'échange, $\delta Q/T$, est la différentielle exacte d'une fonction d'état, S , appelée **entropie** du système. On a donc, dans le cas d'une transformation infinitésimale réversible,

$$TdS - \delta Q = 0 \quad (\text{réversibilité})$$

et, par unité de masse,

$$Tds - \delta q = 0 \quad (\text{réversibilité})$$

où $s = S/m$ et $q = Q/m$, m étant la masse du système.

Il résulte de cette définition que l'entropie d'un système est une invariante du système pour toutes les transformations adiabatiques réversibles de celui-ci. Dans le cas d'une transformation non adiabatique réversible, c'est-à-dire d'une transformation réversible au cours de laquelle le système échange de la chaleur avec le monde extérieur, la variation d'entropie dS (supérieure, égale ou inférieure à zéro) résulte de l'apport de chaleur δQ (supérieure, égale ou inférieure à zéro).

Pour toute transformation irréversible d'un système fermé, on a $TdS - \delta Q > 0$ (irréversibilité).

Posons $\delta Q' \equiv TdS - \delta Q > 0$ (irréversibilité), où le nouveau symbole $\delta Q'$ est, par définition, la **chaleur non compensée de Clausius** reçue par le système fermé de l'instant t à l'instant $t + dt$ ($dt > 0$). La variation d'entropie dans une transformation quelconque est donnée par:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T},$$

avec $\delta Q' \geq 0$, selon que la transformation est réversible ou irréversible.

La **chaleur non compensée de Clausius** peut être considérée comme étant une mesure de l'irréversibilité de la transformation effectuée par le système. Le deuxième principe n'introduit

pas seulement la notion de chaleur non compensée, il admet en outre l'existence d'une fonction d'état S , dite **entropie** du système fermé. Remarquons que le deuxième principe ne définit cette fonction qu'à une constante près.

Dans le cas d'une transformation adiabatique ($\delta Q = 0$) irréversible ($\delta Q' > 0$), la relation se réduit à

$$dS = \frac{\delta Q'}{T} > 0$$

Ainsi, en l'absence de tout échange d'énergie et de matière avec le milieu extérieur, l'entropie d'un **système isolé** ne peut que croître. Il y a donc accroissement d'entropie au sein du système et la fonction d'état S fixe le sens de l'évolution de ce système.

Dans le cas général, l'accroissement dS de l'entropie S d'un **système fermé**, de l'instant t à l'instant $t + dt$ ($dt > 0$) se compose de deux termes. Le premier ($\delta Q/T$) peut être positif, négatif, ou nul, et représente l'**entropie échangée** par le système avec le monde extérieur au cours de l'intervalle de temps dt ; le second ($\delta Q'/T > 0$) représente l'**entropie produite** ou **créée** au sein du système au cours du même intervalle de temps.

L'entropie d'un système peut donc varier pour deux raisons et pour deux raisons seulement : ou bien à la suite d'un échange d'entropie, positif ou négatif, avec le milieu extérieur, ou bien à la suite d'une production d'entropie au sein du système. L'entropie d'un système peut donc croître ou décroître; ce qui est essentiellement positif ce n'est pas l'accroissement d'entropie dS , c'est la production d'entropie $dS' = \delta Q'/T > 0$ au sein du système et c'est là que s'exprime le deuxième principe. **L'irréversibilité n'entraîne donc jamais la destruction d'entropie de l'univers.**

Formes de la deuxième loi de la thermodynamique

Il est fort commode de séparer le système de son milieu extérieur, car on peut alors représenter la variation de l'entropie de l'univers comme:

$$(dS)_{univers} = (dS)_{syst} + (dS)_{ext}$$

où $(dS)_{syst} = \delta(Q + Q')/T$ et $(dS)_{ext} = -\delta Q/T$ représentent respectivement la variation d'entropie du système et celle du milieu extérieur.

Pour déterminer si un processus donné est spontané, il faut connaître le signe de $(dS)_{univers}$. Si $(dS)_{univers}$ est positif, le processus est spontané dans la direction indiquée. Si $(dS)_{univers}$ est négatif, il est spontané dans la direction opposée. Si $(dS)_{univers}$ est nul, le processus n'a pas tendance à avoir lieu : le système est à l'équilibre. Pour savoir si un procédé est spontané, il faut

connaître les variations d'entropie qui ont lieu à la fois dans le système et dans le milieu extérieur.

En résumé.

$(dS)_{univers} \geq 0$: pour qu'une transformation quelconque puisse se produire.

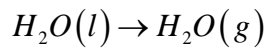
$(dS)_{univers} = 0$: le processus est réversible (équilibré)

$(dS)_{univers} > 0$: le processus est irréversible (spontané)

$(dS)_{univers} < 0$: le processus est impossible (ne se fait pas)

Influence de la température sur la spontanéité

Pour bien comprendre l'influence de dS_{sys} et dS_{ext} sur le signe de $(dS)_{univers}$, étudions le changement d'état d'une mole d'eau, de l'état liquide à l'état gazeux:



l'eau étant le système, et le reste, le milieu extérieur.

Dans ce processus, qu'arrive-t-il à l'entropie de l'eau? Une mole d'eau liquide (18g) occupe un volume de 18 ml. Une mole d'eau gazeuse à 101,3 kPa et à 100 °C occupe environ 31 L. L'entropie du système augmente : $\Delta S_{sys} > 0$.

Qu'arrive-t-il à l'entropie du milieu extérieur? La variation d'entropie est principalement déterminée par un transfert d'énergie (gain ou perte), sous forme de chaleur, entre le système et l'extérieur. Pour bien comprendre ce phénomène, imaginons un processus exothermique pour lequel il y a transfert d'une quantité d'énergie ΔQ du système vers le milieu extérieur sous forme de chaleur. Cette énergie est ainsi transformée en énergie thermique, c'est-à-dire en énergie cinétique associée au mouvement aléatoire des atomes. Ce transfert d'énergie vers le milieu fait augmenter les mouvements aléatoires des atomes et, par conséquent, accroître l'entropie du milieu extérieur. Le signe de ΔS_{ext} est donc positif. Si le système est soumis à un processus endothermique, c'est le phénomène opposé qui a lieu. Il y a alors le transfert de la chaleur du milieu extérieur vers le système, et les mouvements aléatoires des atomes dans le milieu ralentissent; il y a par conséquent diminution de l'entropie du milieu. La vaporisation de l'eau étant un processus endothermique, le ΔS_{ext} qui correspond à ce phénomène est négative.

Rappelons que c'est le signe de $(\Delta S)_{univers}$ qui indique si la vaporisation de l'eau est un phénomène spontané ou non. On a vu que $\Delta S_{sys} > 0$ et $\Delta S_{ext} < 0$. Par conséquent, les deux composantes de l'entropie de l'univers exercent des influences opposées. Mais alors, quelle est la composante prédominante? Cela dépend de la température. On sait qu'à la pression de vapeur de 101,3 kPa, l'eau liquide passe spontanément à l'état gazeux si la température est de

100 °C. À des températures inférieures à 100°C, c'est le processus inverse (condensation) qui est spontané. Puisque ΔS_{sys} et ΔS_{ext} exercent des influences opposées sur la vaporisation de l'eau, la température doit influencer leur importance relative.

Étudions plus en détail les facteurs dont dépendent les variations d'entropie du milieu extérieur. Ces variations sont principalement déterminées par les échanges de chaleur. Si un processus exothermique a lieu dans le système, l'entropie du milieu extérieur augmente. Par conséquent, l'exothermicité joue un rôle important dans la spontanéité. Souvent, on entend dire que le système tend à diminuer son énergie. C'est le principe d'énergie minimale. On peut à présent comprendre la raison de cette tendance: quand, à température constante, l'énergie du système diminue, l'énergie est transférée vers le milieu extérieur, en augmentant son entropie.

L'importance de l'exothermicité en tant que facteur agissant dépend de la température à laquelle le processus a lieu. En d'autres termes, l'importance de ΔS_{ext} dépend de la température à laquelle a lieu le transfert de chaleur.

En résumé:

Il existe deux caractéristiques importantes qui influencent les variations d'entropie dans le milieu extérieur:

1. Le signe de ΔS_{ext} dépend de la direction du transfert de chaleur. Il sera positif si le processus est exothermique et négatif si le processus est endothermique.
2. L'importance de ΔS_{ext} dépend de la température. La tendance d'un système à faire baisser son niveau d'énergie devient une force agissante vers la spontanéité plus importante à basses températures.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Force agissante} \\ \text{fournie par un} \\ \text{transfert d'énergie} \\ \text{(chaleur)} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{Importance de} \\ \text{la variation} \\ \text{d'entropie du} \\ \text{milieu extérieur} \end{array} \right\} = \frac{\text{quantité de chaleur (J)}}{\text{température (K)}}$$

Tableau 4.1 : résumé des critères de spontanéité d'une transformation

Influence de ΔS_{sys} et de ΔS_{ext} sur le signe de $\Delta S_{univers}$			
Signe des variations d'entropie			Le processus est-il spontané?
ΔS_{sys}	ΔS_{ext}	$\Delta S_{univers}$	
+	+	+	Oui
-	-	-	Non. Le processus est impossible. Le processus a lieu dans le sens contraire.
+	-	+	Oui
+	-	-	Non. Le processus est impossible. Le processus a lieu dans le sens contraire.
+	-	0	Équilibre, endothermique
-	+	0	Équilibre, exothermique
-	+	+	Oui
-	+	-	Non. Le processus est impossible. Le processus a lieu dans le sens contraire.

Si le processus se réalise à pression constante, le transfert de chaleur est égal à la variation d'enthalpie ΔH . Transfert de chaleur vers l'extérieur ($p = \text{constante}$) = - variation d'enthalpie du système = $-\Delta H$.

Rappelons que la variation d'enthalpie du système est positive quand le procédé est endothermique. Le système absorbe une quantité d'énergie qui est égale à la perte d'énergie de l'extérieur. Si le procédé est exothermique, le système perd de l'énergie. Il y a un transfert d'énergie du système vers l'extérieur.

Si un procédé se fait à **pression et température constantes**, la variation d'entropie de l'environnement du système (extérieur) est :

$$\Delta S_{ext} = -\frac{\Delta H_{sys}}{T}$$

où ΔH_{sys} est la variation d'enthalpie à pression constante. On voit que, à pression constante, la valeur de ΔS_{ext} varie considérablement en fonction de la température. L'importance de ΔS_{ext} , très faible à hautes températures, augmente au fur et à mesure que la température diminue,

c'est-à-dire que l'exothermicité est une force agissante beaucoup plus importante à basses températures.

Formulation mathématique du deuxième principe

On peut écrire le deuxième principe de la thermodynamique, du point de vue du système :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

L'entropie est alors définie comme une variable d'état dont la **variation infinitésimale** est égale à la chaleur échangée divisée par la température, simultanément définie, quand le processus **est réversible**. Un processus dont l'entropie est constante, $dS = 0$, est appelé **isentropique**.

Notes : comme la pression, la température du système n'est pas définie dans le cas d'un processus irréversible. Dans ce cas, la température utilisée dans la définition de la variation d'entropie du système est la température des sources de chaleur en contact avec le système (T_{ext}).

Expressions du deuxième principe pour certains cas particuliers :

$$\text{Procédé fini : } \Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Procédé adiabatique : } \Delta S \geq 0$$

Procédé isentropique : $\Delta S = 0 \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$, si un procédé adiabatique est réversible, il est aussi isentropique.

$$\text{Procédé isotherme fini : } \Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

$$\text{Cycle : } \Delta S = 0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T}$$

Équation fondamentale de la thermodynamique

Les premier et deuxième principes peuvent être représentés dans une seule équation (inégalité dans le cas irréversible) qui constitue le cœur de la thermodynamique : **l'équation fondamentale de la thermodynamique**.

Premier principe : $dU = \delta Q + \delta W$

Deuxième principe : $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow TdS \geq \delta Q$

En substituant $\delta Q \leq TdS$ dans $dU = \delta Q + \delta W$

$$dU \leq TdS + \delta W$$

Dans le cas où le travail est donné par $\delta W = -pdV$

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dH \leq TdS + Vdp$$

Calcul de l'entropie, de l'énergie interne et de l'enthalpie

On peut démontrer (voir l'annexe 1) que, pour un procédé réversible,

$$dS = nc_p \frac{dT}{T} - V\alpha dp \tag{1}$$

$$dS = nc_v \frac{dT}{T} + p\beta dV$$

$$\begin{aligned} dU &= nc_v dT + p(T\beta - 1)dV \\ dH &= nc_p dT + V(1 - T\alpha)dp \end{aligned} \tag{2}$$

où $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ est le coefficient de dilatation thermique isobarique et $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ le coefficient de compressibilité à volume constant.

Les équations (1) permettent l'évaluation directe des variations d'entropie expérimentalement. L'énergie interne et l'enthalpie peuvent être calculées en utilisant les équations (2) si, pendant le processus, il n'y a pas des changements d'état de la matière (condensation, évaporation,...).

Application aux gaz parfaits

On peut prouver que :

$$\begin{aligned}dS &= nc_{mol,p} d(\ln T) - nR d(\ln p) \\dS &= nc_{mol,v} d(\ln T) + nR d(\ln V) \\dS &= nc_{mol,v} d(\ln p) + nc_{mol,p} d(\ln V)\end{aligned}$$

Si les chaleurs molaires à pression ou température constante ne dépendent pas de la température, la variation d'entropie d'un gaz parfait entre deux états d'équilibre A et B sera :

$$\begin{aligned}\Delta S &= nc_{mol,p} \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A} \\ \Delta S &= nc_{mol,v} \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \\ \Delta S &= nc_{mol,v} \ln \frac{p_B}{p_A} + nc_{mol,p} \ln \frac{V_B}{V_A}\end{aligned} \quad (3)$$

Et dans le cas où les chaleurs molaires sont fonction de la température :

$$\begin{aligned}\Delta S &= n \int_{T_A}^{T_B} c_{mol,p} d \ln T - nR \ln \frac{p_B}{p_A} \\ \Delta S &= n \int_{T_A}^{T_B} c_{mol,v} \ln T + nR \ln \frac{V_B}{V_A} \\ \Delta S &= n \int_{T_A}^{T_B} c_{mol,v} \ln T + nc_{mol,p} \ln \frac{V_B}{V_A}\end{aligned} \quad (4)$$

Remarque :

D'une manière générale, la variation d'entropie d'un gaz parfait passant de l'état (V_A, T_A, p_A) à l'état (V_B, T_B, p_B) est donnée par les formules (3) et (4). Ces formules sont toujours valables pour les gaz parfaits peu importe la transformation. En effet, il ne faut pas oublier que l'entropie est une variable d'état, et le fait que la transformation soit réversible ou non n'intervient pas dans les calculs.

Exemple 1

0,081 moles d'hélium, initialement à la température de 27°C et à la pression de 2×10^5 Pa, subissent deux transformations successives A→B→C (figure 1). Pour l'hélium, $c_{mol,v} = 3R/2$ et $c_{mol,p} = 5R/2$. En supposant que l'hélium dans ces conditions se comporte comme un gaz idéal, répondre aux questions qui suivent :

- Quel est le travail fourni par le gaz durant son expansion à pression constante A→B ?
- Quel est le changement d'énergie interne pendant la transformation a) ?
- Quelle quantité de chaleur est absorbée par le gaz pendant la transformation a) ?
- Si la transformation B→C est adiabatique, quels sont :
 - Le changement d'entropie ?
 - La pression finale ?

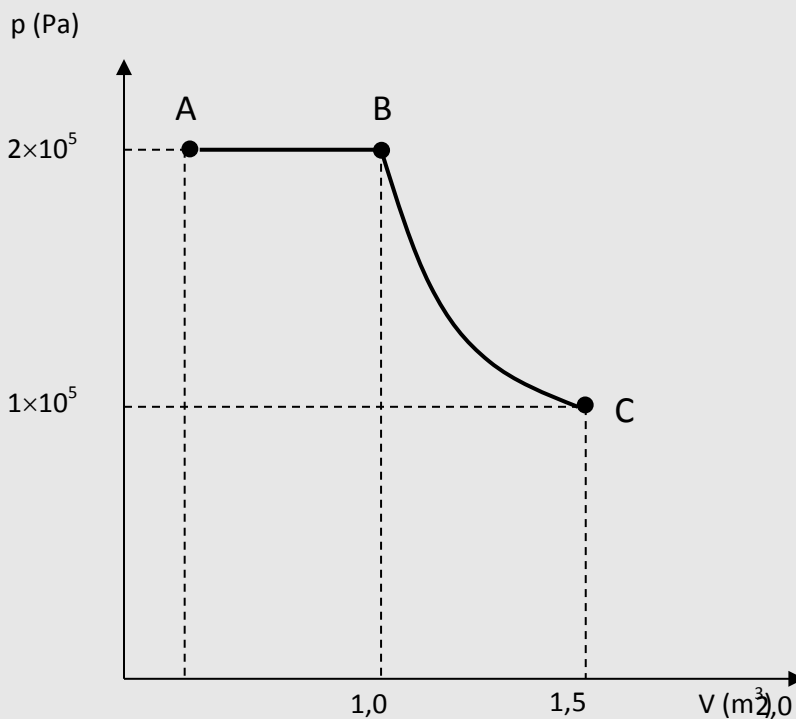


Figure 1 : Processus réversible subi par un gaz parfait

Solution

a)

Données : Gaz idéal ; $p_A = p_B = 2 \times 10^5$ Pa ; $V_A = 1$ m³ ; $V_B = 1,5$ m³.

Question : $W = ?$ J

Connaissance : Le travail d'expansion **fourni au gaz** s'obtient par intégration du travail infinitésimal $\delta W = -pdV$, donc le travail d'expansion **fourni par** le gaz est :

$$W = \int_A^B p dV$$

Solution symbolique : Puisque la transformation A→B est isobare :

$$W = \int_A^B p dV = p_A (V_B - V_A)$$

Homogénéité dimensionnelle :

$$[J] = [Pa][m^3]$$

$$[kg \ m^2 \ s^{-2}] = [kg \ m \ s^{-2} \ m^2][m^3]$$

OK

Cohérence des unités : Toutes valeurs sont données dans le même système (SI)

OK

Solution numérique :

$$W = p_A (V_B - V_A) = 1,0 \times 10^5 \ J$$

Le travail d'expansion exécuté par l'hélium est de $1,0 \times 10^5 \ J$.

b)

Données : Gaz idéal, monoatomique : $c_{mol,v} = 3R/2$; $c_{mol,p} = 5R/2$.

Question : $\Delta U = ? \ J$

Connaissances : la variation d'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et est égale à la quantité de chaleur échangée dans un processus à volume constant. Pour un changement infinitésimal, on a : $dU = n c_{mol,v} dT$. Puisque le gaz est parfait, la pression, le volume et la température sont reliés par l'équation d'état $pV = nRT$

Solution symbolique :

$$\Delta U = n c_{mol,v} \int_A^B dT = n c_{mol,v} (T_B - T_A), \quad T_A = p_A V_A / (nR); \quad T_B = p_B V_B / (nR) = T_B = p_A V_B / (nR)$$

$$\Delta U = n c_{mol,v} \int_A^B dT = (c_{mol,v} / R) p_A (V_B - V_A)$$

Homogénéité dimensionnelle

$$[J] = [J \ mol^{-1} \ K^{-1}] [J \ mol^{-1} \ K^{-1}] [Nm^{-2}] [m^3] = [J]$$

OK

Cohérence des unités : Toutes valeurs sont données dans le même système (SI)

OK

Solution numérique

$$\Delta U = (c_{mol,v} / R) p_A (V_B - V_A) = \frac{3}{2} W = \frac{3}{2} \times 1,0 \times 10^5 = 1,5 \times 10^5 \ J$$

La transformation A→B provoque un changement d'énergie interne du système de $1,5 \times 10^5 \ J$.

c)

Question : $Q = ? \ (J)$

Connaissances : Le premier principe de la thermodynamique affirme que la variation d'énergie interne d'un système thermodynamique échangeant de la chaleur et du travail avec son environnement est : $\Delta U = W_{reçu} + Q$; $W_{fourni} = -W_{reçu}$

Solution symbolique : $Q = \Delta U + W_{fourni}$

Homogénéité dimensionnelle : $[J] = [J] + [J]$

OK

Cohérence des unités : Toutes valeurs sont données dans le même système (SI)

OK

Solution numérique : $Q = \Delta U + W_{fourni} = 2,5 \times 10^5 \ J$

d)

Questions : $\Delta S = ? \ J \ K^{-1}$; $p_C = ? \ Pa$

Connaissances : La variation d'entropie, si le processus est réversible, est $dS = \frac{\delta Q}{T}$, où δQ est la chaleur échangée réversiblement entre le système et son environnement. Dans le cas d'un processus adiabatique, les échanges de chaleur entre le système et l'environnement sont nuls. On a alors, selon le premier principe de la thermodynamique, $dU = \delta W = -pdV$ et, dans le cas d'un gaz parfait, $dU = nc_{mol,v}dT$.

Solution symbolique : Puisque le processus est réversible et adiabatique, $\Delta S = 0$. On peut aussi montrer symboliquement ce résultat en appliquant une des équations (3.24) et une des équations de Poisson (ou Laplace) (2.28), $TV^{\gamma-1} = const$:

$$\Delta S = nc_{mol,v} \ln \frac{T_C}{T_B} + nR \ln \frac{V_C}{V_B} = nc_{mol,v} \ln \frac{T_C V_C^{\gamma-1}}{T_B V_B^{\gamma-1}} = nc_{mol,v} \ln(1) = 0$$

Pour le calcul de la pression en C, on utilise encore une des équations (2.28) :

$$pV^\gamma = const \Rightarrow p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$$

$$p_C = p_B \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^\gamma$$

Homogénéité dimensionnelle :

OK

Cohérence des unités : Toutes valeurs sont données dans le même système (SI)

OK

Solution numérique : $\Delta S = 0$; $p_C = p_B \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^\gamma = 1,5 \times 10^5 \times \left(\frac{1,51}{2,0} \right)^{5/3} = 1,24 \times 10^5 Pa$

Fin de l'exemple 1

Entropie : une approche microscopique

État macroscopique

Nous appelons «état macroscopique» d'un système un état d'équilibre du système défini par les valeurs d'un nombre suffisant de variables thermodynamiques. Dans le cas d'un système simple fermé, il suffit de connaître la quantité de matière, par exemple le nombre de moles, n , et deux autres variables.

État microscopique

À chaque état macroscopique correspond un nombre considérable d'états microscopiques. En thermodynamique, le nombre de configuration d'un état macroscopique d'un système est défini comme étant le nombre d'états microscopiques, aussi appelé multiplicité, qui aboutissent à l'état macroscopique considéré.

Si un système isolé, composé de nombreuses molécules, a la possibilité d'évoluer, alors il évoluera, avec une probabilité infiniment proche de 1, vers l'état macroscopique ayant la plus grande multiplicité de micro- états. La multiplicité est proportionnelle au volume du système.

Pour une molécule : **multiplicité** $\propto aV$, où a est une constante de proportionnalité.

Pour N molécules : **multiplicité** $\propto aV^N$, où $N = nN_A$, avec n égal au nombre de moles et $N_A = 6.0221413 \times 10^{+23}$ ce qui correspond au nombre d'atomes dans 12g de carbone 12.

Supposons que le volume du système augmente de dV . Le rapport entre la multiplicité initiale et finale sera Ω , tel que :

$$\Omega = \frac{\text{multiplicité finale}}{\text{multiplicité initiale}} = \frac{a(V+dV)^N}{aV^N} = \left(\frac{V+dV}{V} \right)^N \quad (5)$$

À cause du gigantisme de N , on fait appel aux logarithmes pour quantifier le rapport Ω :

$$\ln(\Omega) = N \ln\left(\frac{V+dV}{V}\right) = N \ln\left(1 + \frac{dV}{V}\right) \quad (6)$$

Calculons maintenant la valeur Ω dans le contexte d'une transformation isotherme d'un gaz parfait ($T = \text{cste}$; $\Delta T = 0$)

Le premier principe appliqué à cette transformation s'exprime

$$C_V dT = \delta Q_{rev} - pdV = 0 \Rightarrow \delta Q_{rev} = nRT \frac{dV}{V}, n = N/N_A, k = R/N_A \quad (7)$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{\delta Q_{rev}}{NkT}, \text{ où } k \text{ est la constante de Boltzmann.}$$

En substituant (7) en (6) nous obtenons :

$$\ln(\Omega) = N \ln\left(\frac{V+dV}{V}\right) = N \ln\left(1 + \frac{\delta Q_{rev}}{NkT}\right)$$

Le nombre de molécules N est très grand, donc $\frac{\delta Q_{rev}}{NkT} \ll 1$. Or $\ln(1+x) \cong x$ si $x \ll 1$. Il s'ensuit que

$$\ln(\Omega) = N \frac{\delta Q_{rev}}{NkT} \text{ ou}$$

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = k \ln(\Omega)$$

Nous pouvons maintenant passer au niveau macroscopique et définir une variable d'état, l'entropie, traditionnellement notée S , à laquelle nous imposerons d'être une fonction monotone et croissante de Ω .

$$dS = k \ln(\Omega)$$

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

$$k = 1,38 \times 10^{-23} JK^{-1}$$

Finalement, nous concluons que l'entropie est une variable extensive (la chaleur est une variable extensive et la température une variable intensive). Les unités de l'entropie sont $[S] = J K^{-1}$.

En résumé :

- 1) Nous admettons qu'il existe une fonction d'état extensive S appelée entropie;
- 2) Si un système isolé évolue, par suite de la suppression d'une contrainte interne, d'un état d'équilibre (1) à un état d'équilibre (2), son entropie ne peut qu'augmenter;
- 3) À l'équilibre, l'entropie du système est maximale.

Exemples : Applications des deux premiers principes

Informations importantes

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_{rev}}{T} - \delta S_i$$

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

$$S_{crée} = \int_{initial}^{final} \delta S_i$$

$$\delta S_{échangée} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \delta S_{échangée} + \delta S_i$$

$$S_{crée} = \Delta S - S_{échangée}$$

- 1) $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ seulement dans le cas d'une transformation quasi-statique
- 2) Comme l'entropie est une variable d'état sa variation dépend uniquement de l'état initial ($E_{initial}$) et de l'état final (E_{final}). Pour calculer la variation d'entropie du système il est toujours possible d'envisager un processus réversible entre l'état initial et

l'état final et calculer la variation d'entropie pour ce processus : $\Delta S = \int_{E_{initial}}^{E_{final}} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$.

Expression de la variation d'entropie dS pour un gaz parfait :

$$dS = \frac{nc_{mol,V}dT}{T} + \frac{p}{T}dV = nc_{mol,V} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}, \quad \text{couple } (T, V)$$

$$dS = \frac{nc_{mol,p}dT}{T} - \frac{V}{T}dp = nc_{mol,p} \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}, \quad \text{couple } (T, p)$$

$$dS = nc_{mol,V} \frac{dp}{p} + nc_{mol,p} \frac{dV}{V}, \quad \text{couple } (p, V)$$

Si les capacités calorifiques sont indépendantes de la température

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = nC_{mol,V} \ln\left(\frac{T_{finale}}{T_{initiale}}\right) + nR \ln\left(\frac{V_{final}}{V_{initiale}}\right), \quad \text{couple } (T, V)$$

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = nC_{mol,p} \ln\left(\frac{T_{finale}}{T_{initiale}}\right) - nR \ln\left(\frac{P_{finale}}{P_{initiale}}\right), \quad \text{couple } (T, p)$$

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = nC_{mol,V} \ln\left(\frac{P_{finale}}{P_{initiale}}\right) + nC_{mol,p} \ln\left(\frac{V_{final}}{V_{initiale}}\right), \quad \text{couple } (p, V)$$

À savoir :

- 1) Il existe, pour tout système, une fonction d'état extensive appelée entropie et notée S
- 2) Pour tout système isolée thermiquement, $\Delta S \geq 0$. L'égalité correspond au cas où le processus est réversible.
- 3) Si le système est fermé, on a toujours $dU = \delta Q + \delta W$:
 - a. Si le processus est quasi-statique (réversible), on peut écrire :
 $\delta Q = TdS$; $\delta W = -pdV$
- 4) À la fin d'un cycle l'état final est égal à l'état initial. Les fonctions d'états ne changent pas ($\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$, $\Delta S = 0$, etc.). Par contre, le travail et la chaleur sont différents de zéro, puisqu'ils ne sont pas des variables d'état.

Application I. Par observation on sait que la chaleur passe toujours d'un objet chaud à un objet froid; le processus inverse n'a jamais lieu spontanément. Justifiez cette observation avec la deuxième loi de la thermodynamique.

Solution

Considérons deux parties simples d'un système isolé, Σ , soit Σ_1 et Σ_2 , initialement séparées par une paroi fixe adiabatique (contrainte interne) qu'on rend diatherme (suppression de la contrainte), pendant un temps très court, et qui redevient ensuite adiabatique (figure 1)

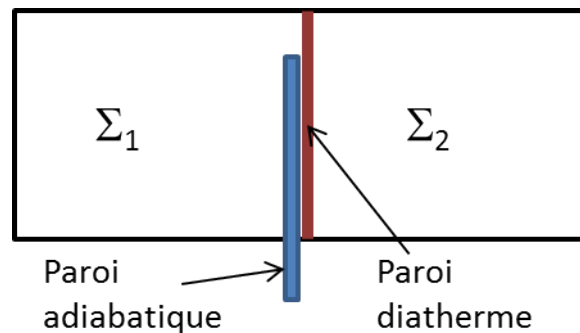


Figure 1 : Le système Σ , est formé de deux sous-systèmes, Σ_1 et Σ_2 .

Les volumes, les nombres de moles restent constants, de même que l'énergie interne totale puisque le système est isolé.

$$U = U_1 + U_2 = \text{constante}$$

Les variations des énergies U_1 et U_2 vérifient donc : $dU_1 = -dU_2$. La variation d'énergie des deux sous-systèmes est due à l'échange de chaleur seulement, puisqu'il n'y a pas variation de volume : $\delta W_1 = \delta W_2 = 0$. Soit δQ_1 la chaleur reçue par 1.

L'entropie totale varie alors de :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

Par conservation d'énergie $\delta Q_2 = -\delta Q_1$, soit :

$$dS = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \delta Q_1 \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Or l'entropie S , qui tend vers un maximum, ne peut que croître. On a donc :

$$dS > 0 \text{ et } T_1 > T_2 \Rightarrow \delta Q_1 < 0$$

$$dS > 0 \text{ et } T_1 < T_2 \Rightarrow \delta Q_1 > 0$$

La chaleur va donc spontanément du «T plus élevé» vers le «plus petit T». De plus, l'équilibre est atteint quand $dS = 0$ (maximum de S). On alors $T_1 = T_2$.

Application II. Chauffage à volume constant d'un gaz parfait

Considérons un système formé de n moles d'un gaz parfait, de capacité calorifique molaire à volume constant $c_{mol,v}$. Quelle est la variation d'entropie de ce système dans un passage, à volume constant, de la température T_A à la température T_B ?

Solution :

Pour calculer une variation d'entropie, il nous faut imaginer entre ces deux états un processus réversible. Nous réalisons donc le chauffage d'une façon quasi-statique, et au moyen d'une source à température lentement variable, toujours infiniment proche de celle du gaz. Dans ces conditions, en passant de T à $T + dT$, le gaz reçoit :

$$\delta Q = n c_{mol,v} dT$$

Et, puisque le processus est réversible, on a :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = n c_{mol,v} \frac{dT}{T}$$

En intégrant de T_A à T_B , et en profitant du fait que, pour un gaz parfait, $c_{mol,v}$ ne dépend pas de l'état du gaz, on obtient :

$$S_B - S_A = \Delta S = n c_{mol,v} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

Application III. Processus isotherme d'un gaz parfait

Considérons n moles d'un gaz parfait, et un processus isotherme qui les fait passer, à la température T , du volume V_A au volume V_B . Calculez le changement d'entropie.

Solution :

Dans un processus isotherme, la température du gaz doit rester constante tout au long du processus. Ceci implique qu'elle soit définie tout au long du processus, c'est-à-dire que celui-ci soit quasi-statique. Pour que le processus soit réversible, il nous suffit de préciser que les échanges de chaleur se font avec un thermostat à une température infiniment proche de T , une différence de température infiniment petite suffisant à assurer le passage de la chaleur entre le système et l'environnement. Pour ce processus réversible on a :

$$S_B - S_A = \frac{Q_{AB}}{T}$$

Q_{AB} étant la quantité de chaleur reçue par le gaz dans ce processus. On utilise le premier principe de la thermodynamique pour calculer Q_{AB}

$$Q_{AB} = \int_A^B \delta Q = \int_T^T n c_{mol,v} dT + \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

$$Q_{AB} = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

À noter : Pour calculer la variation d'entropie, nous avons dû imaginer un procédé réversible. Mais elle aura la même valeur pour tout processus faisant passer le système de l'état (T, V_A) à l'état (T, V_B) puisque l'entropie est une variable d'état. Le même raisonnement s'applique à n'importe quel procédé (par exemple dans le cas de l'application 2). Nous pouvons affirmer que tout processus quasi-statique d'un système simple peut s'effectuer de façon réversible, moyennant un choix judicieux de l'«extérieur» avec lequel le système interagit.

Application IV. Processus isobare d'un gaz parfait

Considérons n moles d'un gaz parfait, et un processus isobare qui les fait passer, à la pression p , de la température T_A à la température T_B . Calculez le changement d'entropie.

Solution

Dans un processus isobare la pression reste constante durant tout le processus. Le processus est quasi-statique. Pour que le procédé soit réversible nous pouvons imaginer que le système reçoit de la chaleur d'une source dont la température varie lentement et est toujours infiniment proche de celle du gaz. Dans ces conditions, en passant de T à $T + dT$, le gaz reçoit :

$\delta Q = n c_{mol,p} dT - V dp$, $dp = 0$, où $c_{mol,p} = c_{mol,v} + R$ est la capacité calorifique molaire à pression constante.

Et, puisque le processus est réversible, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{AB}}{T} = n c_{mol,p} \frac{dT}{T}$$

En intégrant de T_A à T_B , et en profitant du fait que, pour un gaz parfait, $c_{mol,p}$ ne dépend pas de l'état du gaz, on obtient :

$$S_B - S_A = \Delta S = n c_{mol,p} \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right)$$

Application V. Entropie d'un gaz parfait

Considérons deux états de n moles d'un gaz parfait

$$A \left\{ \begin{array}{l} V_A \\ T_A \\ p_A \end{array} \right. \quad B \left\{ \begin{array}{l} V_B \\ T_B \\ p_B \end{array} \right.$$

La quantité de chaleur échangée par le système pendant un processus réversible est donnée par le premier principe de la thermodynamique :

$$(T, p): \quad \delta Q = n c_{mol,p} dT - V dp$$

$$(T, V): \quad \delta Q = n c_{mol,v} dT + p dV$$

$$(V, p): \quad \delta Q = \frac{n c_{mol,p}}{nR} p dV + \frac{n c_{mol,v}}{nR} V dp$$

Et, puisque le processus est réversible, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{AB}}{T}$$

En intégrant de l'état A à l'état B, et en profitant du fait que, pour un gaz parfait, les capacités calorifiques molaires ne dépendent pas de l'état du gaz, on obtient :

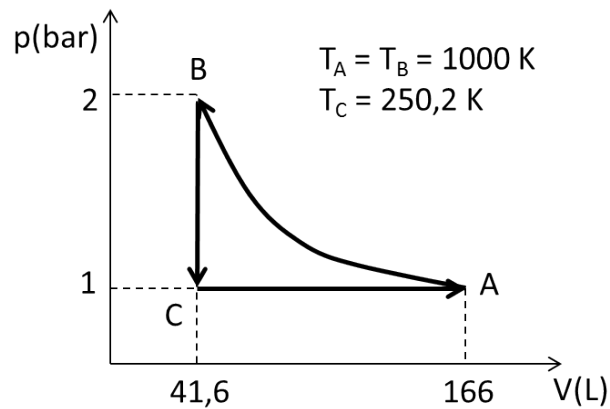
$$(T, p): \quad \Delta S = n c_{mol,p} \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_B}{p_A}$$

$$(T, V): \quad \Delta S = n c_{mol,V} \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$(V, p): \quad \Delta S = n c_{mol,p} \ln \frac{V_B}{V_A} + n c_{mol,V} \ln \frac{p_B}{p_A}$$

Application VI. Étude d'un cycle :

On considère le cycle suivant comportant une isotherme AB, une isochore BC et une isobare CA, décrit par une mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1,4$).



Calculer la variation d'entropie lors des trois évolutions envisagées.

Solution

Il ne s'agit pas de calculer ici une création d'entropie mais seulement de déterminer les variations de l'entropie S , fonction d'état, lors des différentes évolutions.

- 1) Évolution AB isotherme, $dT = 0$; $dV \neq 0$:

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

$$\text{Premier principe : } \delta Q_{rev} = dU + p dV$$

$$\text{Gaz parfait : } dU = C_v dT$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Isotherme : $dT = 0$

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

Pour calculer la variation on doit intégrer dS

$$\Delta S_{AB} = nR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$\Delta S_{AB} = 1 \times 8,32 \times \ln \left(\frac{41,6}{166} \right) = -11,51 \text{ JK}^{-1}$$

2) Évolution CA isochore, $dV = 0$; $dT \neq 0$.

$$dS = n c_{mol,v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{BC} = n c_{mol,v} \int_{T_B}^{T_C} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{BC} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_C}{T_B}$$

$$\Delta S_{BC} = \frac{1 \times 8,32}{1,4 - 1} \ln \frac{250,2}{1000} = -28,82 \text{ JK}^{-1}$$

3) Évolution CA isobare, $dp = 0$, $dT \neq 0$; $dV \neq 0$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{CA} = \frac{nR}{1 - \gamma} \int_{T_C}^{T_A} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_C}^{V_A} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S_{CA} = \frac{nR}{1 - \gamma} \ln \frac{T_A}{T_C} + nR \ln \frac{V_A}{V_C}$$

$$\Delta S_{CA} = +40,33 \text{ JK}^{-1}$$

On vérifie $\Delta S_{cycle} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0 \text{ JK}^{-1}$.

Application VII. Étude de la détente de Joule Gay-Lussac

Lors de la détente de Joule Gay-Lussac, un gaz contenu dans un récipient de volume V_1 , se détend dans un volume V_2 , initialement vide. L'ensemble est thermiquement isolé et les parois du récipient sont rigides. Une mole d'un gaz parfait contenue dans un récipient de volume V_1 dans un récipient vide de même volume subit une détente de Joule Gay-Lussac.



Déterminez :

- a) La variation d'énergie interne
- b) La température finale
- c) La pression finale
- d) La variation d'entropie

Note : La variation de l'entropie est l'entropie créée, puisque le système est isolé.

Solution :

- a) 1. Le système est formé par deux systèmes : un volume de gaz occupant moitié du volume total et l'autre moitié étant vide. Le processus consiste à relaxer une contrainte interne au système, ce qui permet l'expansion du gaz dans le vide. On utilise le premier principe de la thermodynamique pour déterminer la variation de l'énergie interne : $dU = dU_{gaz} + dU_{vide} = \delta W + \delta Q$; or le système est isolé thermiquement et mécaniquement (parois rigides). Alors $\Delta U = 0$. Dans le vide $\Delta U_{vide} = 0$, donc $\Delta U_{gaz} = 0$.

2. Si on considère seulement le système formé par le gaz on aura :

$$dU_{gaz} = \delta W + \delta Q$$

$$dU_{gaz} = -p_{ext} dV + \delta Q$$

$$\delta Q = 0; p_{ext} = 0 \Rightarrow \delta W = 0$$

$$dU_{gaz} = 0$$

- b) Comme le système est formé par une mole d'un gaz parfait, son énergie interne ne dépend que de la variation de la température :

$$dU_{gaz} = C_V dT = 0 \Rightarrow dT = 0$$

$$T_1 = T_2$$

La température finale est égale à la température initiale.

c) La pression initiale est

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1}; p_2 = \frac{nRT_1}{V_2}$$

$$p_1V_1 = p_2V_2 \Rightarrow p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_2}$$

$$p_2 = \frac{p_1}{2}$$

d) La variation d'entropie. Le processus est monotherme ($\Delta T = 0$) donc (voir exercice précédent)

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2=2V_1} \frac{dV}{V} = nR \ln(2)$$

$$\Delta S = 1 \times 8,32 \times \ln(2)$$

$$\Delta S = 5,76 \text{ JK}^{-1} = S_c$$

Où S_c est l'entropie créée. Comme le système est isolé, la variation d'entropie est égale à l'entropie créée. Dans une détente de Joule Gay-Lussac il y a création d'entropie. L'expansion d'un gaz dans le vide est un processus irréversible.

Application VIII. Processus réversible versus processus irréversible.

Une mole d'un gaz parfait monoatomique est amenée d'un état initial où $T_i = 300 \text{ K}$, $V_i = 30,0 \text{ L}$, à un état final caractérisé par $T_f = 600 \text{ K}$, $V_f = 50,0 \text{ L}$. La capacité calorifique molaire à volume constante, $c_{\text{mol},v}$, d'un gaz parfait monoatomique est égale à $3R/2$, où R est la constante universelle des gaz parfaits. Calculez la variation d'entropie du gaz au cours de ce processus considéré

- a) réversible,
- b) irréversible.

Solution :

Les variables invoquées dans l'énoncé sont la température, T , et le volume, V . L'on doit calculer la variation d'entropie en fonction de ces variables indépendantes :

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

$$dS(T, V) = nc_{\text{mol},v} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \frac{3}{2} \times 1 \times 8,32 \times \ln \frac{600}{300} + 1 \times 8,32 \times \ln \frac{50}{30} = 12,9 \text{ JK}^{-1}$$

Comme l'entropie S est une variable d'état sa variation ne dépend pas du procédé. Alors, la variation d'entropie est la même que le processus soit réversible ou irréversible puisque l'état initial et l'état final sont les mêmes.

Exercices et questions

Nouvelles connaissances :

Deuxième principe de la thermodynamique

Entropie échangée et entropie créée

Entropie créée comme mesure de l'irréversibilité d'une transformation

Exercice 1 :

Trouvez les relations de Maxwell associées à l'enthalpie, $H = U + pV$.

Exercice 2:

Prouvez que, pour un gaz parfait, la variation infinitésimale de l'entropie avec la pression, la température et le volume sont données par les équations différentielles suivantes :

$$dS = n c_{mol,p} \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

$$dS = n c_{mol,V} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = n c_{mol,V} \frac{dp}{p} + n c_{mol,p} \frac{dV}{V}$$

Exercice 3

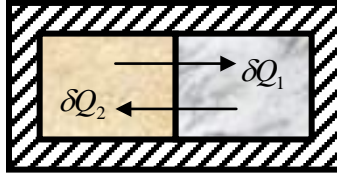
Calculer le travail échangé au cours de la compression de n moles de gaz parfait de p_2 à p_1 :

- Isotherme de manière réversible;
- Monotherme de manière irréversible. Le piston est bloqué en position 2. On applique une pression extérieure constante et égale à p_1 . On libère le piston.

Comparer les résultats graphiquement. Quelles conclusions en tirez-vous sur la quantité de travail à fournir pour comprimer le système?

Exercice 4

À l'aide de l'entropie et des deux principes de la thermodynamique, justifier l'affirmation suivante : «Lorsque l'on met en contact deux roches de capacité calorifique C et de température T_{1i} et T_{2i} ($T_{1i} > T_{2i}$) dans une enceinte isolée, la chaleur passe du corps chaud au corps froid et le système évolue jusqu'à l'égalité des températures $T_{1f} = T_{2f} = (T_{10} + T_{20})/2$ »



Exercice 5

Un kilogramme d'eau à $T = 20^\circ\text{C}$ est mis en contact avec un thermostat à la température $T_f = 80^\circ\text{C}$. La chaleur spécifique de l'eau liquide est $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- 1) Déterminer la variation d'entropie de l'eau et celle du thermostat. Donner l'entropie échangée par l'eau et l'entropie créée.
- 2) On recommence en maintenant d'abord l'eau en contact avec un thermostat à 50°C , puis avec le thermostat à 80°C . Répondre aux mêmes questions.
- 3) Comment faudrait-il procéder pour chauffer réversiblement l'eau de 20°C à 80°C ?

Exercice 6

Un réservoir rigide et imperméable contient un gaz parfait à 40°C qui est remué par un agitateur. Celui-ci fait un travail de 200 kJ sur le gaz. Pendant l'évolution, le gaz demeure à une température constante en évacuant de la chaleur au profit du milieu extérieur, qui se trouve à 30°C .

- a) Déterminer la variation d'entropie du gaz.
- b) Le processus est-il réversible ou irréversible ?

Annexe 1

Équation fondamentale de la thermodynamique

Combinaison de la première et de la deuxième loi de la thermodynamique

La formulation analytique de la première loi de la thermodynamique appliquée à l'unité de masse est

$$du = \delta q + \delta w \quad (\text{A.1})$$

La deuxième loi stipule que, pour un processus réversible

$$\delta q = Tds \quad (\text{A.2})$$

En combinant les deux lois on obtient

$$du = Tds + \delta w \quad (\text{A.3})$$

L'équation (A.3) est l'équation fondamentale de la thermodynamique, équation qui est à la base de la thermodynamique. Elle est aussi fondamentale pour cette science que les lois de Newton pour la dynamique.

Si on considère seulement le travail d'expansion $\delta w = -pdv$, alors

$$du = Tds - pdv \quad (\text{A.4})$$

À partir de cette équation nous pouvons trouver un grand nombre de relations thermodynamiques en considérant les paires de variables indépendantes (p,v) , (T,p) et (p,v) , ainsi que l'expression de ds en fonction des dérivées partielles par rapport à ces variables.

On sait aussi que m'importe quelle autre fonction d'état comme l'énergie interne ou l'enthalpie, sont des fonctions de deux variables seulement.

La dérivée partielle de chaque variable par rapport à une autre a une signification physique précise, mais il est hors de question de tabuler toutes les relations possibles entre ces dérivées. Cependant, chaque dérivée partielle peut s'exprimer en fonction de deux des trois coefficients

thermoélastiques, le coefficient de dilatation volumique isobare $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$, le coefficient

d'augmentation relative de pression isochore $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ et le coefficient de compressibilité

isotherme $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$, une des deux capacités calorifiques massiques à pression constante

c_p et à volume constante ainsi que les trois variables pression p , volume massique v et température T . Les seules quantités qu'on a besoin de mesurer pour caractériser thermodynamiquement une substance sont les coefficients thermoélastiques et les capacités calorifiques en fonction de la température, la pression et le volume.

Une dérivée est en «format standard» quand elle est exprimée en fonction des quantités mesurables qu'on vient de nommer.

Nous ferons la démonstration de la méthode utilisée pour évaluer les diverses dérivées, et déterminerons quelques relations d'intérêt pour notre cours.

Choisissons en premier la paire de variables indépendantes T et v . Alors

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (\text{A.5})$$

De la loi fondamentale de la thermodynamique

$$ds = \frac{1}{T}(du + pdv) \quad (\text{A.6})$$

En combinant les équations (A.5) et (A.6), nous obtenons

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left(p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right) dv \quad (\text{A.7})$$

Mais on a aussi que

(A.8)

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad (\text{A.9})$$

Comme dT et dv sont indépendantes, leurs coefficients dans les équations (A.8) et (A.9) doivent être égaux :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (\text{A.10})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left(p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right) \quad (\text{A.11})$$

Maintenant on utilise la propriété des variables d'état (leurs différentielles sont exactes) : la dérivée seconde croisée de l'entropie s par rapport à T et v est indépendante de l'ordre de la dérivation :

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}$$

En différentiant l'équation (A.10) par rapport à v et l'équation (A.11) par rapport à T , on obtient

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right]$$

Alors

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (\text{A.12})$$

Où, en format standard, et en se rappelant que $\alpha = \kappa_T \beta p$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = p(T\beta - 1) = \frac{T\alpha}{\kappa_T} - p \quad (\text{A.13})$$

À partir de la première loi de la thermodynamique et des définitions de capacité calorifique massique à pression ou à volume constants, respectivement c_p et c_v on trouve la relation entre ces deux coefficients :

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{A.14})$$

En introduisant dans (A.14) la relation (A.12) nous obtenons :

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (\text{A.15})$$

Mais $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = p\beta, \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = v\alpha$, alors

$$c_p - c_v = Tpv\beta\alpha = \frac{\alpha^2 T v}{\kappa_T} \quad (\text{A.16})$$

Alors la différence $c_p - c_v$ peut être calculée pour toute substance pour laquelle on connaît la valeur de deux des coefficients thermoélastiques, même si on ne connaît pas son équation

d'état. Les quantités T , v et κ_T sont toujours positives, α peut être positive, négative ou nulle (dans le cas de l'eau pure, elle est 0 à 4°C et négative entre 0 et 4°C), mais $\alpha^2 \geq 0$. Il s'ensuit que $c_p \geq c_v$.

Exemple : à la température de 300 K le coefficient de dilatation isobarique du cuivre est égal à $4,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, le coefficient de compressibilité isotherme est égal à $7,7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, et son volume molaire est égal à $7,15 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$. Déterminer $c_p - c_v$.

$$c_p - c_v = T p v \beta \alpha = \frac{\alpha^2 T v}{\kappa_T}$$

$$c_p - c_v = \frac{(4,9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1})^2 \times (300 \text{ K}) \times (7,15 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{(7,7 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})} = 0,669 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Cette différence est plus petite que celle d'un gaz parfait, où $c_p - c_v = R = 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Retournons maintenant aux équations (A.10) et (A.11). En utilisant les relations (A.12) et (A.13) et le fait que $c_v = (\partial u / \partial T)_v$, les dérivées partielles de s par rapport à T et à v sont :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T} = \frac{c_p}{T} - \frac{\alpha^2 v}{\kappa_T} \quad (\text{A.17})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (\text{A.18})$$

En insérant (A.17) et (A.18) dans (A.5), on obtient

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} dv = \frac{c_p}{T} dT + p \beta dv \quad (\text{A.19})$$

Ou

$$T ds = c_v dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dv \quad (\text{A.20})$$

Si on connaît c_v en fonction de T et α et κ_T en fonction de v , l'équation (A.19) peut être intégrée pour trouver la variation d'entropie de n'importe quelle substance en fonction de T et de v . L'équation (A.20) permet le calcul de la chaleur dans un processus réversible d'une substance homogène.

Finalement en dérivant (A.17) par rapport à v et (A.18) par rapport à T on obtient

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (\text{A.21})$$

Pour n'importe quelle substance dont la pression est une fonction linéaire de la température à volume constant, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$ et la capacité calorifique à volume constante peut dépendre de la température mais est indépendante du volume. C'est le cas des gaz parfaits et des gaz de van der Waals, respectivement $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$. Dans les deux cas

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0. \quad c_v \text{ est aussi indépendante de la pression pour ces deux gaz :}$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0.$$

D'autres équations peuvent être dérivées en fonction de T et p ou de p et v. Les résultats sont les suivants :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = p\kappa_T v - T\alpha v \quad (\text{A.22})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\alpha v \quad (\text{A.23})$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = \frac{\kappa_T c_v}{\alpha T}, \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{\alpha v T} \quad (\text{A.24})$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (\text{A.25})$$

En sachant que $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$ et $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p dv$, on obtient les diverses expressions pour Tds selon la paire de variables indépendantes choisie :

$$1. \left. \begin{aligned} Tds &= c_v dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dv \\ Tds &= c_v dT + p\beta T dv \\ Tds &= c_p dT - \alpha v T dp \\ Tds &= \frac{\kappa_T c_v}{\alpha} dp + \frac{c_p}{\alpha v} dv \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.26})$$

Ces équations sont s'appellent les équations Tds . Elles permettent le calcul de la chaleur échangée pendant un processus réversible subit par un système homogène.