

Relations entre l'entropie et les variables d'état

1. Température thermodynamique et température absolue :

1.1 Rappels et définitions :

Rappelons que la température absolue, notée T dans la suite de ce chapitre, est définie à partir de l'échelle du gaz parfait, fondée sur le comportement des gaz réels aux faibles pressions.

Par définition : $T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV}{R}$ pour une mole de gaz, avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

La température thermodynamique, que nous noterons ici T^* , a été introduite dans l'énoncé du

second principe : $dS = \frac{\delta Q}{T^*_{ext}} + \delta S_c$

avec $\delta S_c > 0$ pour une transformation irréversible et $\delta S_c = 0$ pour une transformation réversible.

Nous avons affirmé sans justification, lors de l'énoncé de ce deuxième principe, que la température thermodynamique T^* s'identifiait à la température absolue T , ce que nous nous proposons de montrer ici.

1.2 Identification qualitative :

A partir de l'identité thermodynamique : $dU = T^* \cdot dS - P \cdot dV$

on peut expliciter : $dS = \frac{1}{T^*} dU + \frac{P}{T^*} dV$

L'entropie apparaît ainsi comme une fonction des variables U et V : $S(U, V)$

Le volume V étant fixé, l'entropie à l'équilibre du système considéré est changée si son énergie interne U est modifiée. Ceci amène une définition thermodynamique de la

température T^* : $\left. \frac{1}{T^*} = \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$ soit $T^* = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

Le deuxième principe pose que pour un système isolé, l'entropie S ne peut que croître ($S_c \geq 0$ et $\Delta S = S_c$) et que l'équilibre du système est atteint lorsque S est maximale.

Considérons le cas de l'interaction thermique de deux corps solides A et B , l'ensemble étant thermiquement isolé de l'extérieur.

Les volumes V_A et V_B étant invariants, l'échange d'énergie entre A et B n'a lieu que par transfert thermique.

L'ensemble est de volume invariant et est thermiquement isolé : $\Delta U = W + Q = 0$.

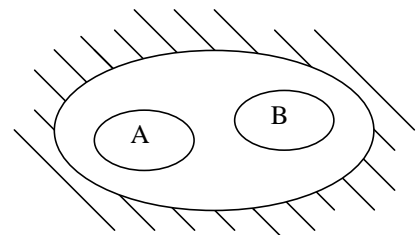
L'énergie de l'ensemble est donc conservée :

$$U = U_A + U_B = \text{cste.}$$

L'état du système ne dépend finalement donc que d'une seule variable, par exemple U_A , définissant ainsi la répartition de l'énergie U entre A et B .

Pour une transformation élémentaire de l'ensemble, où un transfert thermique δQ amène des variations dU_A et dU_B des énergies internes de A et B :

$$dS = dS_A + dS_B = \left. \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A} dU_A + \left. \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B} dU_B$$



Or : $U_A + U_B = \text{cste}$ amène $dU_B = -dU_A$ et en utilisant la définition thermodynamique de

$$T^*_A \text{ et } T^*_B : dS = \left(\frac{1}{T^*_A} - \frac{1}{T^*_B} \right) dU_A$$

Le système étant isolé : $dS = \delta S_c \geq 0$ ($\delta S_e = 0$)

Si nous supposons que le système n'est pas en équilibre thermique : l'entropie va spontanément augmenter : $\delta S_c > 0$.

En supposant par exemple que $T^*_A > T^*_B$, on aura alors nécessairement $dU_A < 0$. Le transfert d'énergie a donc lieu de A vers B, c'est à dire du corps de température thermodynamique la plus élevée vers le corps de température thermodynamique la plus faible.

On retrouve le fait que le transfert thermique aura lieu du corps chaud vers le corps froid (énoncé de Clausius du deuxième principe).

Si nous supposons que le système est à l'équilibre : étant isolé, il aura alors une entropie maximale : $S = S_{\text{max}}$. Il n'est plus possible de créer de l'entropie, la quantité $dS = \delta S_c$ doit s'annuler, donc nécessairement $T^*_A = T^*_B$.

A l'équilibre thermique entre deux corps, leurs températures thermodynamiques sont égales.

On retrouve le « principe zéro » de la thermodynamique qui pose que des corps en équilibre thermique ont même température, principe sur lequel repose la mesure des températures.

On constate donc des règles similaires d'évolution des système concernant la température absolue et la température thermodynamique.

1.3 Identité de la température absolue et de la température thermodynamique.

Cette identification va pouvoir se faire en considérant le modèle du Gaz Parfait, qui intervient dans la définition de la température absolue T.

Soit un gaz de volume V et d'énergie U, supposé suivre le modèle du Gaz Parfait, comportant N molécules.

On note Ω le nombre de micro-états de ce systèmes, c'est à dire le nombre d'états microscopiques permettant d'obtenir l'état macroscopique (U,V) envisagé.

Pour des raisons que nous ne développerons pas ici (principe d'incertitude de Heisenberg), on

montre que l'on peut exprimer le nombre de complexion Ω selon : $\Omega = \left(\frac{V}{v} \right)^N \cdot f(U)$

Tout se passe comme si le volume V était décomposé en volumes minima v ; une molécule donnée pouvant alors être placée dans (V/v) positions possibles. Le nombre de dispositions possibles pour les N molécules est alors : $(V/v)^N$.

La fonction f(U) dénombre les différentes façons de répartir l'énergie sur les N molécules du gaz . Elle n'a pas besoin d'être explicitée dans la démonstration.

Ecrivons alors l'expression de l'entropie du système à partir de la formule de Boltzmann :

$$S = k \cdot \ln \Omega = N \cdot k \cdot \ln V + k \cdot \ln f(U) + \text{cste}$$

où cste = $-N \cdot k \cdot \ln v$ est indépendante de V et de U.

$$\text{En différenciant : } dS = \frac{Nk}{V} dV + k \frac{df(U)}{f(U)}$$

$$\text{En identifiant à l'expression : } dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T^*} = \frac{dU}{T^*} + \frac{P}{T^*} dU$$

on en déduit :

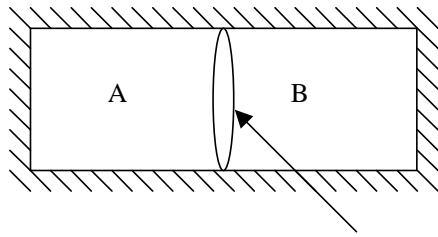
- d'une part : $k \frac{df(U)}{f(U)} = \frac{dU}{T^*}$ soit $\frac{1}{f(U)} \frac{df(U)}{dU} = \frac{1}{kT^*}$ ce qui montre que l'énergie U n'est fonction que de la température thermodynamique T* (première loi de Joule)

- d'autre part : $\frac{P}{T^*} dV = \frac{Nk}{V} dV$ ce qui conduit à : $PV = N.k.T^* = n.R.T^*$

Confronté à l'équation d'état du Gaz Parfait qui définit la température absolue T : $PV = n.R.T$ ceci amène à identifier température thermodynamique T* et température absolue T.

2. Définition thermodynamique de la pression :

Reprenons les systèmes A et B précédents, en contact thermique, mais supposons de plus la situation où V_A et V_B ne sont pas constants, mais liés entre eux :



paroi mobile et diatherme

$V_A + V_B = \text{cste} = V_{\text{tot}}$
 et le système est toujours isolé : $U_A + U_B = \text{cste}$
 Par rapport au cas précédent, une variable supplémentaire est nécessaire à la description de l'état du système, par exemple V_A ($V_B = V_{\text{tot}} - V_A$).

L'entropie $S = S_A + S_B$ est fonction de V_A, V_B, U_A et U_B :

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{v_A} dV_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{v_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{v_A} dV_B + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{v_A} dU_B$$

Or $dV_B = -dV_A$ et $dU_B = -dU_B$, donc :

$$dS = \left(\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{v_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{v_A} \right) dV_A + \left(\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{v_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{v_A} \right) dU_A$$

A l'équilibre, l'entropie doit être maximale : $dS = \delta S_c = 0$

ce qui implique : $\left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{v_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{v_A}$ soit $T^*_A = T^*_B$, condition d'équilibre thermique ;

mais aussi : $\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{v_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{v_A}$ cette condition correspond aux variations de volume.

L'identité thermodynamique : $dS = (1/T^*) dU + (P / T^*) dV$ nous permet de l'interpréter comme une condition portant sur la pression des deux compartiments A et B : $\frac{P_A}{T^*_A} = \frac{P_B}{T^*_B}$

Elle conduit à la condition d'équilibre mécanique : $P_A = P_B$.

On obtient ainsi une définition thermodynamique de la pression : $P = T^* \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$

Supposons, pour finir, l'équilibre thermique réalisé, mais l'équilibre mécanique non vérifié : $P_A \neq P_B$. Le deuxième principe, pour ce système isolé, impose $dS = \delta S_c > 0$, donc pour $P_A > P_B$ par exemple, $dV_A > 0$: c'est bien le système de plus forte pression qui va effectivement se détendre.