

CHAPITRE 6

Rappels de thermodynamique : partie 1

Objectifs :

- définir la relation fondamentale de la thermodynamique
- définir la température, la pression et le potentiel chimique thermodynamiques

Considérons l'expérience décrite dans la figure 6.1, un gaz maintenu dans un cylindre aux parois adiabatiques se détend de manière irréversible dans le vide et passe d'un état d'équilibre à un autre. Le caractère irréversible signifie que le gaz ne retournera pas spontanément du côté gauche du cylindre. Autrement-dit, regarder le film de l'expérience à l'envers choquerait nos observations quotidiennes.

Appliquons le premier principe au gaz, le travail exercé par le milieu extérieur est nul puisque le gaz se détend dans le vide et la chaleur reçue par le gaz est nul puisque la paroi du cylindre est adiabatique. La variation d'énergie interne du gaz est donc nulle. Ainsi, l'énergie interne du gaz ne peut pas rendre compte du caractère irréversible de la transformation.

Pour rendre compte mathématiquement de cette observation, nous devons donc introduire une nouvelle quantité physique associée au gaz dont la valeur change entre l'état initial et l'état final. Nous appelons **entropie notée S cette nouvelle variable et nous posons que l'entropie d'un système isolé ou qui n'échange pas de chaleur augmente lorsqu'il passe d'un état d'équilibre à un autre**. Mathématiquement, nous pouvons donc écrire :

$$dS > 0 \quad \text{pour un système qui évolue sans échanger de chaleur}$$

(6.1)

A l'équilibre, l'entropie d'un système qui n'échange pas de chaleur atteint une valeur maximale.

$$\text{A l'équilibre, l'entropie du système n'évolue plus et nous avons } dS = 0$$

(6.2)

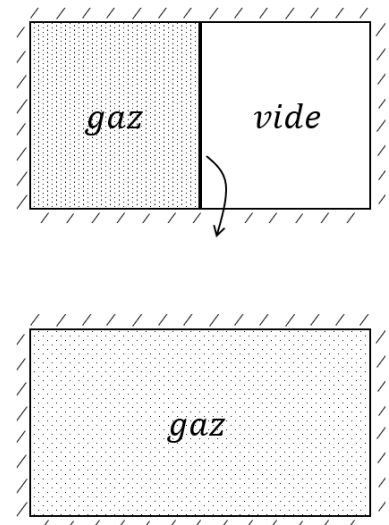


FIGURE 6.1: Un cylindre est séparé en deux compartiment par une paroi amovible. Le compartiment de gauche contient un gaz et l'autre compartiment est vide. La paroi est retirée et le gaz se détend de manière irréversible dans tout le cylindre.

Nous allons postuler que cette nouvelle fonction **entropie S est une fonction d'état qui dépend des variables d'états E, V, N** . Nous devons également poser que l'entropie est une quantité **extensive**, c'est-à-dire que l'entropie de deux système est la somme de l'entropie de chaque système.

Nous postulons également que l'entropie est une fonction croissante de l'énergie E or l'entropie est maximale à l'équilibre donc :

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} < 0$$

L'entropie est une fonction d'état qui est **définie uniquement à l'équilibre thermodynamique**. Cette propriété de l'entropie est extrêmement importante. Ainsi, **toutes les grandeurs thermodynamiques qui découlent de l'entropie existent uniquement à l'équilibre thermodynamique**.

Un système est dit à l'équilibre thermodynamique si le système n'évolue plus (toutes les variables qui caractérisent l'état du système sont homogènes dans l'espace et constante dans le temps) et s'il n'y a plus d'échange d'aucune sorte avec l'extérieur. Cela impose au système d'être à l'équilibre avec l'extérieur (par exemple, la température du système doit être égale à la température extérieure).

Un système à l'équilibre thermodynamique peut évoluer si une contrainte interne au système change et fait passer le système dans un autre état d'équilibre thermodynamique.

Attention à ne pas confondre un état stationnaire avec l'équilibre thermodynamique, par exemple une barre traversée par un flux de chaleur n'est pas à l'équilibre thermodynamique (la température n'est pas homogène). Un système est à l'équilibre thermodynamique si le système n'évolue plus et si tous les flux sont nuls.

6.1 L'identité fondamentale de la thermodynamique

Nous pouvons écrire la variation de la fonction S entre deux états d'équilibres infiniment proche :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN$$

Nous devons maintenant essayer de comprendre à quelle quantité physique relier les différentes dérivées partielles qui apparaissent dans la relation précédente. Voici comment faire :

Nous considérons deux systèmes à T_1, P_1, N_1 et T_2, P_2, N_2 que nous mettons en contact de telle sorte qu'ils peuvent échanger de l'énergie, du volume et des particules. L'ensemble des deux système est isolé du milieu extérieur. A l'équilibre, nous savons que :

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ P_1 &= P_2 \\ \mu_1 &= \mu_2 \end{aligned}$$

où μ est le potentiel chimique, c'est-à-dire l'enthalpie libre par unité de mole du système.

D'après notre postulat, l'entropie du système total a pour expression $S = S_1 + S_2$. A l'équilibre, nous devons avoir $dS = 0$, or :

$$dS = dS_1 + dS_2$$

$$= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2$$

Puisque l'énergie interne totale $E = E_1 + E_2$ du système $\{1+2\}$ est constante, nous avons $dE = dE_1 + dE_2 = 0$. De même, le volume total est constant d'où $dV_1 = -dV_2$. De même, le nombre total de particules est constant d'où $dN_1 = -dN_2$. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 = 0$$

Étant donné que les systèmes peuvent échanger de l'énergie, du volume et des particules, nous avons $dU_1 \neq 0, dV_1 \neq 0, dN_1 \neq 0$. Les variables évoluent indépendamment, nous devons donc avoir :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} &= \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \\ \frac{\partial S_1}{\partial V_1} &= \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \\ \frac{\partial S_1}{\partial N_1} &= \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \end{aligned}$$

ce qui traduit l'égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques à l'équilibre. Nous allons poser :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (6.3)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad (6.4)$$

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} \quad (6.5)$$

L'entropie s'exprime donc en J K^{-1} .

La variation d'entropie S entre deux états d'équilibres infiniment proche a donc pour expression :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV + \frac{\mu}{T} dN \quad (6.6)$$

Cette relation exprime la variation d'entropie entre **deux états d'équilibre infiniment proches que la transformation soit réversible ou irréversible**.

En l'absence de réactions chimiques ou de variation de la quantité de matière, cette relation devient :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (6.7)$$

Nous postulons que S est une fonction continue croissante de l'énergie interne qui est souvent noté U en thermodynamique. Nous pouvons donc inverser la relation fondamentale pour obtenir $dU = TdS - PdV$. Pour une transformation mécaniquement réversible et uniquement pour une transformation réversible, $-PdV$ est le travail des forces pressantes reçu par le système et TdS est donc la chaleur reçue par le système.

6.2 Le second principe

L'identité fondamentale de la thermodynamique ne nous dit rien sur la nature réversible ou non de la transformation du système. Nous allons établir le second principe de la thermodynamique qui va nous permettre de quantifier le caractère irréversible d'une transformation.

Considérons un système qui échange uniquement de la chaleur avec un thermostat à la température notée T_{ext} . Puisque l'ensemble {système + thermostat} n'échange pas de chaleur nous avons $dS + dS_{thermostat} \geq 0$ lorsque le système évolue. Notons qu'un thermostat est uniquement un réservoir d'énergie interne, autrement dit le volume du thermostat ne varie pas. L'identité fondamentale appliquée au thermostat a donc pour expression $dS_{thermostat} = \frac{1}{T_{ext}} dE$ soit $dS_{thermostat} = \frac{-\delta Q}{T_{ext}}$ en utilisant le premier principe avec δQ la chaleur reçue par le système, donc $-\delta Q$ représente la chaleur reçue par le thermostat.

La variation d'entropie d'un système fermé est liée à la quantité de chaleur échangée par :

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T_{ex}} \quad (6.8)$$

La relation est une égalité dans le cas réversible.

Nous pouvons réécrire la relation précédente sous la forme :

$$\Delta S_{\text{système}} = \int \frac{\delta Q}{T_{ex}} + \Delta S_{\text{créée}} \quad (6.9)$$

où l'entropie créée lors d'une transformation du système est toujours positive pour une transformation irréversible et nulle pour une transformation réversible. Le terme $\int \frac{\delta Q}{T_{ex}}$ représente **l'entropie échangée** qui peut être négative ou positive.

☞ l'entropie échangée est positive si le système reçoit de la chaleur et négative si le système fournit de la chaleur.

Nous pouvons également considérer l'univers entier comme système physique. Dans ce cas, nous avons :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{environnement}} \quad (6.10)$$

Pour une transformation réversible du système, $\Delta S_{\text{univers}} = 0$ car il n'y a pas d'entropie créée. Dans ce cas, l'entropie est uniquement de l'entropie échangée d'où $\Delta S_{\text{environnement}} = -\Delta S_{\text{système}}$.

Pour une transformation irréversible du système, nous avons $\Delta S_{\text{univers}} > 0$