

Chapitre 1 - Thermodynamique - suite

Leçon I. Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe de la thermodynamique permet d'établir le sens d'évolution d'un système : pourquoi un ballon se gonfle lorsqu'on ouvre une bouteille de gaz, pourquoi une canette froide se réchauffe au lieu de se refroidir dans une pièce à la température ambiante, pourquoi l'odeur d'un parfum se diffuse. Il établit également une différence entre les deux types d'échange d'énergie que sont le travail W et la transfert thermique Q . Sa formulation fait apparaître une nouvelle grandeur d'état appelée **entropie**.

Nous allons tenter de définir le deuxième principe et d'en donner une explication microscopique.

I.1. Introduction à la physique statistique

I.1.a Zoom dans la matière

Plaçons-nous à une échelle microscopique : nous sommes capable de discerner les atomes de manière discrète et nous pouvons également les étudier d'un instant à l'autre.

Imaginons une boîte rigide fermée de volume V contenant 4 atomes. On considère qu'un atome ne peut occuper qu'un volume élémentaire V_a qui correspond à un neuvième du volume tel que $V_a = \frac{1}{9}V_1$. La boîte peut donc contenir 9 atomes au maximum.

On lui accole une autre boîte rigide fermée de même volume V , pouvant aussi contenir 9 atomes au maximum.

Les atomes sont répartis aléatoirement dans la boîte de gauche, et il ne peuvent pas aller dans la boîte de droite. Un exemple de répartition à un instant t est illustré Figure 1.1.

On peut montrer que le nombre de possibilités d'organisation de p objets indiscernables pour n positions est donné par **la combinaison de p parmi n** notée $\binom{n}{p}$ (encore appelé coefficient binomial et noté C_n^p) tel que

$$\binom{n}{p} = \frac{n!}{p!(n-p)!}$$

avec $n!$ la factorielle du nombre entier n définie comme

$$n! = n \times (n-1) \times (n-2) \times \dots \times 2 \times 1.$$

Ainsi le nombres d'organisation de 4 atomes pour 9 cases de la boîte de gauche est

$$\binom{9}{4} = \frac{9!}{4!(9-4)!} = \frac{9!}{4!5!} = \frac{9 \times 8 \times 7 \times 6}{4 \times 3 \times 2 \times 1} = 9 \times 7 \times 2 = 126.$$

Il y 126 combinaisons possibles correspondant au positionnement de 4 atomes dans 9 cases différentes.

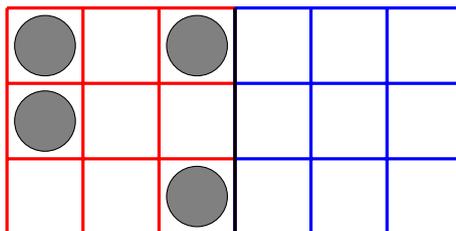


FIGURE 1.1 – Répartition d'atomes dans le volume V à un instant t .

On enlève la frontière entre les deux boîtes. Les atomes peuvent alors se répartir dans le volume $2V$, soit dans 18 cases différentes. Un exemple de répartition à un instant t est illustré Figure 1.2.

Le nombre de possibilités d'organisation de 4 atomes indiscernables dans 18 boîtes est

$$\binom{18}{4} = \frac{18!}{4!(18-4)!} = \frac{18!}{4!14!} = \frac{18 \times 17 \times 16 \times 15}{4 \times 3 \times 2 \times 1} = 18 \times 17 \times 2 \times 5 = 3060.$$

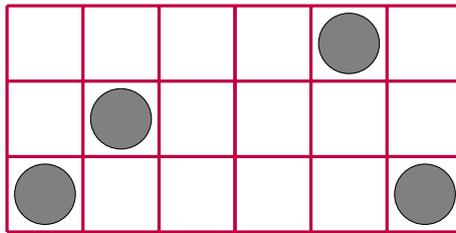


FIGURE 1.2 – Répartition d'atomes dans le volume $2V$ à un instant t .

On peut estimer les possibilités d'organisation d'un nombre X d'atomes dans le côté gauche de la boîte, et d'un nombre Y d'atomes dans le côté droit.

Dénombrons dans ce dernier cas, les combinaisons pour lequel on a un nombre X d'atomes dans la boîte de gauche et le nombre Y d'atomes dans la boîte de droite ($X + Y = 4$).

Par exemple dans le cas d'un nombre $X = 1$ d'atomes dans le côté gauche et d'un nombre $Y = 3$ dans le côté droit, le nombre d'organisations possibles est

$$\binom{9}{1} \times \binom{9}{3} = \frac{9!}{1!(9-1)!} \times \frac{9!}{3!(9-3)!} = \frac{9!}{1!8!} \times \frac{9!}{3!6!} = 9 \times \frac{9 \times 8 \times 7}{3 \times 2} = 756.$$

Les résultats pour toutes les autres cas d'organisation sont donnés dans le tableau ci-dessous

X	Y	$\binom{X+Y}{X} \times \binom{X+Y}{Y}$
4	0	126
3	1	756
2	2	1296
1	3	756
0	4	126

TABLEAU 1.1 – Nombres de possibilités d'organisation de X et Y atomes du côté gauche et du côté droit de la boîte.

On remarque que le plus grand nombre de possibilités d'organisation correspond à une répartition égale des atomes à gauche et à droite de la boîte : $X = 2$ et $Y = 2$. Si on réalise une mesure de position des atomes, **il est plus probable que l'on observe une répartition homogène, plutôt qu'une répartition non homogène** car ce type de répartition correspond à un nombre moins élevé d'organisations.

1.1.b Retour au niveau macroscopique

On garde une échelle spatiale microscopique mais on adopte une échelle temporelle macroscopique. Le petit nombre d'atomes se déplacent maintenant trop rapidement pour qu'on les discerne. Lorsqu'on tente de les "photographier" on ne voit plus une boîte avec des billes bien rangées mais un "brouillard d'atomes".

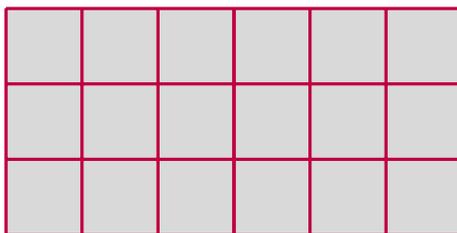


FIGURE 1.3 – Mesure de la répartition des atomes dans le volume $2V$ avec une échelle temporelle macroscopique.

Une mesure macroscopique de la position des atomes ne permet que d'obtenir une moyenne de leur position dans le temps. Cette moyenne dépend du nombre d'organisations possibles des atomes. On nomme une organisation des atomes **un micro-état**, et le nombre de micro-états, ou nombre d'organisations possibles des atomes est noté Ω , et dans notre exemple il vaut 3060.

Un micro-état dépend du volume V , de l'énergie interne U et du nombre N de particules du système. Si on change l'énergie interne du système ou si on fait varier le volume du système, ou encore si on change le nombre de particule, comme on l'a fait plus tôt, le nombre de micro-états Ω varie également.

Si le volume, le nombre de particules et l'énergie interne du système ne varient pas, alors le nombre de micro-états est constant également. La mesure de position des atomes, soit la moyenne de leur position, est aussi constante : on aura beau répéter la mesure de position, on obtiendra toujours le même "brouillard" d'atome.

On peut conclure que le nombre de micro-états Ω d'un système est aussi une grandeur d'état. Le nombre de micro-états permet de définir l'état d'équilibre d'un système, comme l'énergie interne U , le nombre de particules N et le volume V d'un système.

On se place finalement à une échelle spatiale macroscopique. Nous n'avons plus affaire à un petit nombre d'atomes dans un petit nombre de cases, mais un nombre d'atomes de l'ordre du nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A et un nombre de cases encore plus grand. On peut montrer que dans ce cas, le nombre d'organisations ou nombre de micro-états non homogène est négligeable devant le nombre d'organisations ou de micro-états homogène. Ainsi le nombre de micro-états total Ω est majoritairement composé de micro-état homogène.

Le postulat de la physique statistique repose sur le fait que pour un système isolé, donc pour U , N et V fixé, chacun des micro-états de Ω est équiprobable avec une probabilité $1/\Omega$.

Comme les micro-états correspondant à des organisations homogènes sont plus nombreux que les micro-états correspondant à des organisations non homogènes, et que ses micro-états sont équiprobables, un système isolé à l'échelle macroscopique a statistiquement toujours une organisation homogène.

Ainsi, si un système a initialement une répartition homogène, donc dans un état d'équilibre, mais que suite à une perturbation, cette répartition devient inhomogène, donc passe dans un état hors équilibre, alors il évolue vers une nouvelle répartition homogène, donc vers un nouvel équilibre.

- Lorsqu'on ouvre une bouteille de gaz dans un ballon vide, les particules de bases se répartissent de manière homogène dans la bouteille et le ballon car c'est l'organisation la plus probable.
- Lorsqu'on sort une canette de soda d'un réfrigérateur pour le mettre dans une pièce fermée, les quanta d'énergie les plus élevés, initialement contenue majoritairement dans les particules de la canette, se répartissent de manière homogène dans les particules d'air de la pièce et de la canette : il y a homogénéisation de la température, ou **diffusion de la chaleur**.
- Lorsqu'on ouvre une bouteille de parfum dans une pièce fermée, les particules de gaz du parfum se répartissent de manière homogène dans la pièce et dans la bouteille, et les particules d'air de la pièce se répartissent de manière homogène dans la pièce et dans la bouteille. **Il y a diffusion de matière.**

On constate que la connaissance du nombre de micro-états Ω d'un système entre deux états d'équilibres nous permet de déterminer vers quel état d'équilibre évolue un système après une perturbation : **le sens de la transformation est dirigé vers le plus grand nombre de micro-états Ω .**

La physique statistique s'est développée après la thermodynamique. Nous allons tenter de faire le lien entre les conclusions que nous venons d'obtenir et le deuxième principe de la thermodynamique.

1.2. Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe repose sur la notion d'**entropie**. Il y a eu beaucoup d'énoncés du deuxième principe, d'abord selon Clausius qui a forgé le terme entropie, mais aussi selon Carnot ou Thomson par exemple. Nous allons utiliser l'énoncé que le chimiste belge Ilya Prigogine a proposé dans les années 1950.

1.2.a Définitions

♥ Définition

Pour tout système fermé, il existe une grandeur d'état extensive, non conservative, appelée **entropie** et notée S , telle que sa variation entre deux dates successives t_1 et $t_2 > t_1$ s'écrive

$$\Delta S = S_r + S_c$$

avec S_r l'entropie échangée ou reçue de l'extérieur par le système, et S_c l'entropie créée à l'intérieur du système.

♥ Définition

L'**entropie créée** S_c est du même signe que l'intervalle de temps $t_2 - t_1$. Elle détermine la flèche du temps.

Pour **une transformation irréversible**, l'écoulement du temps est déterminé et $t_2 > t_1$, et l'entropie créée est telle que

$$S_c \geq 0.$$

Pour **une transformation réversible**, l'écoulement du temps n'est pas déterminé, l'entropie créée est telle que

$$S_c = 0.$$

♥ Définition

L'**entropie reçue ou échangée** S_r est liée au transfert thermique reçu par le système. Si au cours d'une transformation le système reçoit les transferts thermiques Q_i provenant de différentes sources à la température T_i alors l'entropie échangée est telle que

$$S_r = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}.$$

T_i est aussi la température de la surface du système en contact avec la source de température T_i .

On voit donc que l'entropie est homogène à un transfert d'énergie par unité de température, à l'instar d'une capacité thermique, son unité dans le SI est donc le JK^{-1} .

Les sources d'irréversibilité d'une transformation sont les frottements, la diffusion de chaleur et la diffusion de matière.

Nota bene Définition

L'entropie S est une grandeur d'état : sa variation ΔS ne dépend pas du chemin de la transformation mais seulement des valeurs initial S_i et final S_f qui caractérisent les états d'équilibre initial et final

$$\Delta S = S_f - S_i.$$

Mais les entropies reçues S_r et créées S_c ne sont pas des grandeurs d'état ! Ce sont des quantités échangées durant la transformation, elles dépendent donc de la transformation. La somme de ces grandeurs qui ne sont pas des grandeurs d'état donne la variation d'une grandeur d'état

$$\Delta S = S_r + S_c.$$

De même que la chaleur Q et le travail W ne sont pas des grandeurs d'état mais leur somme donne la variation de l'énergie interne qui est une grandeur d'état

$$\Delta U = Q + W.$$

1.2.b Bilans particuliers

Étudions la variation d'entropie pour plus plusieurs cas particuliers.

- **Système isolé**

Si le système est isolé, il n'y a pas de transfert thermique $Q = 0$, donc $S_r = 0$, donc la variation d'entropie est

$$\Delta S = S_c \geq 0.$$

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. L'évolution du système isolé cesse lorsque l'entropie est maximale, dans ce cas $\Delta S = S_f - S_i = S_{max} - S_{max} = 0$, la grandeur d'état qu'est l'entropie est constante, **le système est à l'équilibre lorsque l'entropie est maximale.**

- **Transformation adiabatique**

Lors d'une transformation adiabatique, il n'y a pas de transfert thermique $Q = 0$, donc $S_r = 0$, donc la variation d'entropie est

$$\Delta S = S_c \geq 0.$$

Si, en plus d'être adiabatique, **la transformation est réversible**, soit $S_c = 0$, alors

$$\Delta S = 0$$

la transformation est isentropique.

Une transformation adiabatique et réversible est une transformation isentropique

1.2.c Le modèle de la transformation réversible

Les transformations réelles sont des transformations irréversibles : toutes les grandeurs d'états ne sont pas forcément définies au cours de la transformation.

Mais comme les grandeurs d'état U, V, N, T, P et S , définissent les états d'équilibre, leur variations dépendent seulement des états d'équilibre final et initial, et non de la manière dont s'est effectuée la variation : **que la transformation qui ait mené à ces variations soit réversible ou irréversible n'a pas d'importance.**

On peut donc **imaginer** un chemin de transformation réversible qui a mené de l'état d'équilibre initial à final, et se servir des propriétés de la transformation réversible pour calculer les variations de grandeurs d'états, qui seront les mêmes que dans le cas d'une transformation irréversible réelle.

On pourra donc toujours modéliser une transformation irréversible par une transformation réversible au cours de laquelle les grandeurs d'états sont définies à chaque instant et le système est en équilibre avec l'extérieur. Le bilan isentropique est alors

$$dS = \delta S_r + \delta S_c$$

comme la transformation imaginée est réversible $\delta S_c = 0$ donc

$$dS = \delta S_r = \frac{\delta Q}{T}.$$

Or d'après le premier principe

$$dU = \delta Q + \delta W$$

or dans le cas d'une transformation réversible $P = P_{ext}$, soit $\delta W = -P_{ext}dV$, le bilan énergétique de la transformation devient

$$dU = \delta Q - PdV.$$

Comme la variation d'entropie est donnée par une différentielle, on peut écrire

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{soit} \quad \delta Q = TdS$$

et le bilan énergétique de la transformation devient

$$dU = TdS - PdV.$$

Ceci est le bilan énergétique d'une transformation réversible, mais qui pourra être utilisé pour n'importe quelle transformation car la variation d'une grandeur d'état comme U ne dépend pas du type de transformation.

On comprend pourquoi l'entropie est une grandeur extensive. Lors d'une transformation réversible, le système rejoint l'équilibre mécanique en égalisant sa pression P avec la pression de l'extérieur, grandeur intensive : pour ce faire il échange une quantité de volume dV , grandeur extensive.

On peut faire l'analogie avec l'équilibre thermique. Le système rejoint l'équilibre thermique en égalisant sa température T avec la température de l'extérieur, grandeur intensive : pour ce faire il échange une quantité d'entropie dS , grandeur extensive.

Historiquement, l'entropie a été introduite comme grandeur extensive à échanger pour atteindre l'équilibre thermique en égalisant la grandeur intensive qu'est la température, par analogie avec le volume, grandeur extensive à échanger pour atteindre l'équilibre mécanique en égalisant la grandeur intensive qu'est la pression.

1.3. Entropie d'un échantillon de corps pur

Nous allons donner les expressions de la fonction d'état entropie pour un échantillon de corps pur. Les expressions encadrées dans cette partie sont à connaître par coeur ou à savoir démontrer seuls.

1.3.a Phase condensée indilatable et incompressible

Comme nous l'avons fait pour les autres grandeurs extensives, nous pouvons introduire l'entropie massique s et l'entropie molaire S_m d'un corps pur.

$$S = ms = nS_m.$$

Si on utilise le bilan énergétique d'une transformation réversible il vient que

$$mdu = mTds - mPdv \quad \text{et} \quad n dU_m = nT dS_m - nP dV_m.$$

Comme une PC2I est indilatable les énergies internes u massique et U_m molaire ne dépendent pas de la variation du volume du système, il vient donc que

$$du = T ds - P dv = T ds \quad \text{et} \quad dU_m = T dS_m - P dV_m = T dS_m$$

soit

$$cdT = T ds \quad \text{et} \quad dC_m dt = T dS_m$$

avec c et C_m les capacités thermiques massique et molaire (les capacités thermiques à volume constant et pression constante étant quasiment égales pour une PC2I).

On peut ainsi définir les entropie massique s et l'entropie molaire S_m

$$ds = c \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad dS_m = C_m \frac{dT}{T}$$

soit

$$\Delta s = c \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \quad \text{et} \quad \Delta S_m = C_m \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right).$$

1.3.b Gaz parfait

Si on reprend le bilan énergétique d'une transformation réversible il vient que pour un gaz parfait

$$C_V dT = dU = T dS - P dV$$

soit en utilisant l'équation de gaz parfait $PV = nRT$

$$C_V dT = T dS - nRT \frac{dV}{V}$$

soit en isolant la différentielle d'entropie

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

ainsi

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

or pour un gaz parfait $C_P - C_V = nR$, si on utilise le coefficient de Laplace $\frac{C_P}{C_V}$, il vient que

$$\gamma C_V - C_V = nR \quad \text{donc} \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}.$$

Il vient donc que

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right).$$

Or pour un gaz parfait $\frac{P_f V_f}{T_f} = nR = \frac{P_i V_i}{T_i}$ donc $\frac{V_f}{V_i} = \frac{T_f P_i}{T_i P_f}$ donc

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{T_f P_i}{T_i P_f} \right)$$

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = \frac{nR + nR(\gamma-1)}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

soit

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right).$$

En exprimant les températures initiale et finale en fonction des volumes initial et final, soit $\frac{T_f}{T_i} = \frac{V_f P_f}{V_i P_i}$

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_f P_f}{V_i P_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{nR(\gamma - \gamma + 1)}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

donc

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = C_P \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + C_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right).$$

1.3.c Loi de Laplace

La loi de Laplace est une relation vérifiée par des variables d'état d'un **gaz parfait** au cours d'une transformation adiabatique réversible

$$\text{adiabatique} \rightarrow Q = 0 \rightarrow S_r = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\text{réversible} \rightarrow S_c = 0$$

soit $\Delta S = S_r + S_c = 0$, **la transformation est isentropique.**

On peut utiliser les trois relations obtenus plus tôt.

Pour la première relation

$$\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{1}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \text{soit} \quad \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{V_i}{V_f}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1}$$

donc

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}.$$

Pour la deuxième relation

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad \text{soit} \quad \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^\gamma = \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^\gamma = \left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{1-\gamma}$$

donc donc

$$T_f^\gamma P_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma P_i^{1-\gamma}.$$

Pour la troisième relation

$$\Delta S = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = 0 \quad \text{soit} \quad \gamma \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -\ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) \quad \text{soit} \quad \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma = \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{-1}$$

$$\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^\gamma = \frac{P_i}{P_f}$$

donc

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma.$$

Les trois relations que nous venons de trouver sont les trois formes de **la loi de Laplace**. En en retenant une, on peut en déduire les deux autres à partir de la loi des gaz parfait.

Conséquences

Considérons un transformation réversible et adiabatique, soit isentropique, la loi de Laplace nous donne une relation entre la pression et le volume du système

$$PV^\gamma = \text{cst.}$$

On peut tracer dans un diagramme de Clapeyron, la variation de la pression en fonction du volume d'un système, il s'agit de la fonction en rouge sur la Figure 1.4.

On peut également le faire dans le cas d'une transformation isotherme, soit $T = \text{cst}$, soit d'après la loi des gaz parfait

$$PV = \text{cst.}$$

Sur la Figure 1.4 il s'agit de la fonction en bleue.

Les deux courbes sont toutes deux décroissantes : quand le volume augmente la pression diminue. On peut montrer que lorsque qu'une courbe adiabatique (aussi appelée simplement "une adiabatique") coupe une courbe isotherme (aussi appelée simplement "une isotherme"), la courbe adiabatique a toujours **une pente plus importante en valeur absolue**.

Par exemple considérons le point de rencontre P_0 et V_0 , la pente a est donnée par la dérivée de la pression par rapport au volume, soit

$$a = \left(\frac{dP}{dV}\right)_{V_0}.$$

Pour l'isotherme $PV = P_0V_0$ donc la pente de cette courbe en P_0 et V_0

$$a_{\text{isotherme}} = \left(\frac{d}{dV} \frac{P_0V_0}{V}\right)_{V_0} = P_0V_0 \left(\frac{d}{dV} \frac{1}{V}\right)_{V_0} = P_0V_0 \left(-\frac{\gamma}{V^2}\right)_{V_0} = -P_0V_0 \frac{\gamma}{V_0^2}$$

donc

$$a_{\text{isotherme}} = -\frac{P_0}{V_0}.$$

Pour l'adiabatique $PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$ donc la pente de cette courbe en P_0 et V_0

$$a_{\text{adiabatique}} = \left(\frac{d}{dV} \frac{P_0V_0^\gamma}{V^\gamma}\right)_{V_0} = P_0V_0^\gamma \left(\frac{d}{dV} \frac{1}{V^\gamma}\right)_{V_0} = P_0V_0^\gamma \left(-\frac{\gamma}{V^{\gamma+1}}\right)_{V_0} = -P_0V_0^\gamma \frac{\gamma}{V_0^{\gamma+1}}$$

donc

$$a_{\text{adiabatique}} = -\gamma \frac{P_0}{V_0}$$

et comme $\gamma > 1$ il vient que

$$|a_{\text{adiabatique}}| > |a_{\text{isotherme}}|.$$

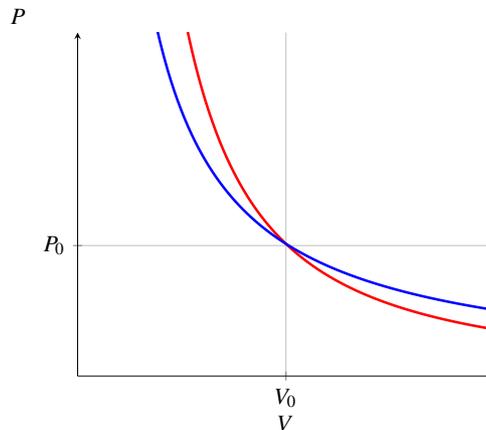


FIGURE 1.4 – Diagramme de Clapeyron pour une transformation adiabatique (rouge) et une transformation isotherme (bleu) d'un gaz parfait.

1.4. Retour sur la physique statistique

1.4.a Entropie statistique

À partir d'une approche statistique, on a introduit un peu plus tôt le nombre de micro-états d'un système Ω . On a montré que le système évoluait toujours afin de maximiser ce nombre de micro-états Ω . Cela semble très similaire au comportement de l'entropie S introduit en thermodynamique.

Pourtant il y a une différence : l'entropie est une grandeur extensive. L'ajout d'un système Σ_1 d'entropie S_1 à un système Σ_2 d'entropie S_2 , donne un système Σ d'entropie $S = S_1 + S_2$.

Pour que l'analogie soit possible entre l'entropie S et le nombre de micro-état Ω , il faudrait que ce dernier soit une grandeur extensive. Il n'en est rien. **C'est le logarithme népérien du nombre de micro-états $\ln \Omega$ d'un système contenant un grand nombre de particules qui correspond à une grandeur extensive.** En voici la preuve.

Considérons un récipient 1 calorifugé rigide et indéformable, dans lequel un très grand nombre N d'atomes peuvent se placer dans un encore plus grand nombre M de cases ($M \gg N$ et $N \gg 1$). Le nombre de micro-état Ω_1 de ce système correspond à la combinaison des positions des N atomes parmi les M cases, soit

$$\Omega_1 = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}.$$

On peut calculer le logarithme népérien de ce nombre de micro-états

$$\ln \Omega_1 = \ln(M!) - \ln(N!) - \ln((M-N)!).$$

Comme $M \gg N$ et $N \gg 1$ on peut utiliser la formule de Stirling pour approximer le logarithme népérien de la factorielle d'une grandeur $X \gg 1$

$$\ln(X!) \approx X \ln X - X.$$

Ainsi

$$\begin{aligned} \ln \Omega_1 &= M \ln M - M - N \ln N + N - M \ln(M-N) + M + N \ln(M-N) - N \\ &= M \ln M - N \ln N - M \ln(M-N) + N \ln(M-N) \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned}\ln \Omega_1 &= M \ln M - N \ln N - M \ln \left(M \left(1 - \frac{N}{M} \right) \right) + N \ln \left(M \left(1 - \frac{N}{M} \right) \right) \\ &= M \ln M - N \ln N - M \ln M - M \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right) + N \ln M + N \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right) \\ &= -N \ln N + N \ln M - M \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right) + N \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right).\end{aligned}$$

Comme $N/M \ll 1$ on peut utiliser le développement limité à l'ordre 1 en 0 de $\ln(1+x) \approx x$, soit

$$\ln \Omega_1 = -N \ln N + N \ln M + M \frac{N}{M} - N \frac{N}{M}$$

$$\ln \Omega_1 = N \ln \left(\frac{M}{N} \right) + N - \frac{N^2}{M}.$$

On décide d'ajouter au premier récipient de M cases contenant N atomes, un deuxième récipient identique. Les deux récipients peuvent communiquer et échanger des atomes. Le nombre de micro-états Ω de l'ensemble du système, soit les récipients 1 et 2, est donc

$$\Omega = \binom{2M}{2N} = \frac{2M!}{2N!(2M-2N)!}.$$

On peut calculer le logarithme népérien de ce nombre de micro-états

$$\ln \Omega = \ln(2M!) - \ln(2N!) - \ln((2M-2N)!).$$

Comme $2M \gg 2N$ et $2N \gg 1$ on peut utiliser la formule de Stirling pour approximer le logarithme népérien de la factorielle d'une grandeur $X \gg 1$, ainsi

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= 2M \ln(2M) - 2M - 2N \ln(2N) + 2N - 2M \ln(2M-2N) + 2M + 2N \ln(2M-2N) - 2N \\ &= 2M \ln(2M) - 2N \ln(2N) - 2M \ln(2M-2N) + 2N \ln(2M-2N)\end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= 2M \ln(2M) - 2N \ln(2N) - 2M \ln \left(2M \left(1 - \frac{N}{M} \right) \right) + 2N \ln \left(2M \left(1 - \frac{N}{M} \right) \right) \\ &= 2M \ln(2M) - 2N \ln(2N) - 2M \ln(2M) - 2M \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right) + 2N \ln(2M) + 2N \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right) \\ &= -2N \ln(2N) + 2N \ln(2M) - 2M \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right) + 2N \ln \left(1 - \frac{N}{M} \right).\end{aligned}$$

Comme $N/M \ll 1$ on peut utiliser le développement limité à l'ordre 1 en 0 de $\ln(1+x) \approx x$, soit

$$\ln \Omega = -2N \ln(2N) + 2N \ln(2M) + 2M \frac{N}{M} - 2N \frac{N}{M}$$

$$\ln \Omega = 2 \left(N \ln \left(\frac{M}{N} \right) + N - \frac{N^2}{M} \right) = 2 \ln \Omega_1.$$

On constate que pour des systèmes comportant un très grand nombre de particules le logarithme népérien du nombre de micro-états est bien une grandeur extensive : en multipliant le système par 2 on a multiplié par 2 $\ln \Omega_1$.

Ainsi on a un lien entre deux grandeurs extensives, une issue de la physique statistique, et une issue de la thermodynamique, qui sont maximisés au cours d'une transformation. Nous venons de retrouver l'expression de l'entropie définie par Ludwig Boltzmann bien après la définition thermodynamique

$$S \propto \ln \Omega$$

l'entropie d'un système est proportionnelle au logarithme du nombre de micro-états du système. On peut voir l'entropie comme une mesure du manque d'information sur l'état micro-canonique dans lequel le système est lorsque ses grandeurs d'états macroscopiques sont connues.

Les sources d'irréversibilité d'une transformation que sont les frottements, la diffusion de chaleur et la diffusion de matière, que nous avons observées de manière phénoménologique dans le cas de la thermodynamique, peuvent donc être vu comme des sources d'augmentation des micros-états du système, donc une augmentation du manque d'information, soit une augmentation de l'entropie.

L'égalité est presque obtenue, il ne manque plus qu'à homogénéiser la relation. En effet, un logarithme n'a pas d'unité. Pour l'obtenir on peut étudier la détente de Joule - Gay Lussac.

1.4.b Détente de Joule - Gay Lussac

Nous allons comparer la variation d'entropie d'un gaz subissant une détente de Joule - Gay Lussac obtenue à partir d'une étude thermodynamique et d'une étude basée sur la physique statistique.

Étude thermodynamique Soit un récipient calorifugé rigide et indéformable qui comporte deux compartiments de volumes V_0 et V_1 comme illustré Figure 1.5. Dans l'état initial, l'un contient un gaz de variables d'état $(T_i, P_i, V_i = V_0)$ et l'autre est vide. On ouvre un robinet permettant la communication entre les deux compartiments. Dans l'état d'équilibre final le gaz occupe les deux compartiments et a pour variables d'état $(T_f, P_f, V_f = V_0 + V_1)$.

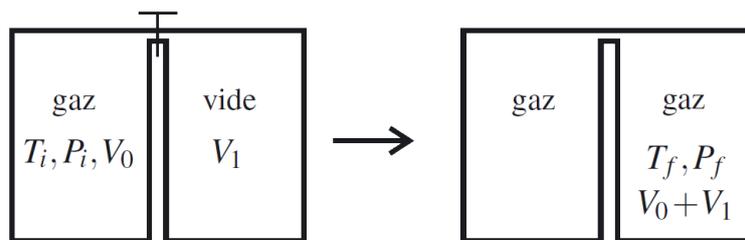


FIGURE 1.5 – Schéma d'une détente de Joule - Gay Lussac.

On considère que le gaz est un gaz parfait. Si on mène le bilan énergétique entre les états initial et final il vient que

$$\Delta U = W + Q = - \int P_{ext} dV + \delta Q.$$

Or la pression extérieure est celle du compartiment vide, donc $P_{ext} = 0$, et il n'y a pas de transfert thermique $Q = 0$, donc la variation d'énergie interne ΔU est nulle pour n'importe quel gaz subissant une détente de Joule - Gay Lussac.

Comme le gaz est un gaz parfait, sa variation d'énergie interne ΔU est directement liée à sa variation de température $\Delta U = C_V \Delta T = 0$. La variation de température ΔT est nulle pour un gaz parfait subissant une détente de Joule - Gay Lussac.

On peut alors étudier le bilan entropique d'un gaz parfait

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV = \frac{P}{T}dV$$

avec P la pression du gaz et pas de l'extérieur. Pour un gaz parfait $P = \frac{nRT}{V}$ donc

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

soit

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln \left(\frac{V_1 + V_0}{V_0} \right).$$

Dans la suite on considère que $V_1 = V_0$, il vient alors que

$$\Delta S = nR \ln(2).$$

Étude statistique

Étudions la détente de Joule - Gay Lussac d'un point de vue statistique. À l'état initial, on reprend un récipient calorifugé rigide et indéformable de volume V_0 , correspondant à un nombre de "cases" M_0 .

Pour obtenir l'entropie statistique d'un gaz parfait, donc un gaz avec un nombre particules N ponctuelles, on ne peut plus utiliser les combinaisons de N atomes parmi M cases, car plusieurs atomes peuvent occuper une seule case (ce sont des points, donc des objets sans volume). On considère qu'il y a M "cases" libres pour chaque particule, donc il y a M^N configurations possibles de distributions des N particules dans le récipient, soit un nombre de micro-états à l'état initial

$$\Omega_i = M_0^N.$$

On ouvre le robinet de communication entre le récipient de volume V_0 et le récipient de volume V_1 vide. Les atomes du gaz parfait peuvent maintenant occuper les M_0 "cases" du premier récipient et les M_1 "cases" du deuxième récipient. Le nombre de micro-états à l'état final est donc

$$\Omega_f = (M_0 + M_1)^N$$

car chacune des N particules peut occuper une des $M_0 + M_1$ "cases".

On a vu que l'entropie statistique était liée au logarithme népérien du nombre de micro-états. La variation d'entropie statistique entre l'état final et l'état initial est donc

$$\Delta S = S_f - S_i \propto \ln \Omega_f - \ln \Omega_i = \ln \left((M_0 + M_1)^N \right) - \ln \left(M_0^N \right) = N \ln \left(\frac{M_0 + M_1}{M_0} \right).$$

Comme $V_1 = V_0$, il vient que $M_1 = M_0$, donc

$$\Delta S = S_f - S_i = CN \ln(2)$$

avec C un coefficient de proportionnalité à déterminer.

Identité des entropies thermodynamique et statistique

Pour égaliser les deux expressions obtenues il faut déterminer le coefficient C dans l'expression de l'entropie statistique

$$\Delta S = CN \ln(2)$$

en la comparant à celle de l'expression de l'entropie thermodynamique

$$\Delta S = nR \ln(2).$$

Il vient donc que

$$CN = nR \quad \text{soit} \quad C = \frac{n}{N}R = \mathcal{N}_A R.$$

Cette constante a été nommée **constante de Boltzmann** par Planck en l'honneur du physicien pionnier de la physique statistique

$$k_B = \mathcal{N}_A R.$$

1.4.c Postulat fondamental de thermodynamique

Une vision rétroactive de la thermodynamique utilise les conclusions de la physique statistique. À cause du grand nombre de constituants microscopiques d'un système, seule l'entropie permet de déduire les propriétés macroscopiques d'un système U , T , V et N à partir de ces propriétés microscopique. **L'entropie est donc la grandeur d'état qui permet de définir toutes les autres.** L'identité obtenue plus tôt

$$dU = TdS - PdV$$

doit donc s'écrire

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV.$$

La température thermodynamique d'un système T est donc définie comme l'inverse de la variation d'entropie d'un système par rapport à sa variation d'énergie interne au cours d'une transformation à volume constant

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

et la pression thermodynamique d'un système P est donc définie comme la température thermodynamique du système multipliée par la variation d'entropie d'un système par rapport à sa variation de volume au cours d'une transformation à énergie interne constante

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U.$$

Synthèse

Connaissances

- Deuxième principe de la thermodynamique : entropie, entropie créée, entropie échangée.
- Variation d'entropie d'un système.
- Loi de Laplace.

Savoir-faire

- **Définir** un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique.
- **Relier** la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité.
- **Analyser** le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.
- **Utiliser** l'expression fournie de la fonction d'état entropie.
- **Exploiter** l'extensivité de l'entropie.
- **Citer et utiliser** la loi de Laplace et ses conditions d'application.