

Bonus : hors programme de cette année, mais en relation avec les différentielles (et au programme de spé, franchement intéressant à lire...)

ΔS USUELLES : DÉMONSTRATION DES EXPRESSIONS

1. Identité thermodynamique

On part d'un état quelconque d'équilibre A du système, et l'on cherche la variation d'entropie entre A, et un état final d'équilibre B.

Pour cela, il faut qu'il existe une transformation réversible permettant de passer de A à B.

On choisit alors la transformation la plus simple possible, et l'on commence par une transformation infinitésimale.

Donc :

1er principe infinitésimal : $dU = \delta Q + \delta W_{\text{pr}}$ (sans E_c , ni E_p , ni travail utile W_U)

2nd principe infinitésimal : $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$

Travail de pression, avec réversibilité, donc uniformité de P : $\delta W_{\text{pr}} = -P_{\text{ext}} dV = -P dV$

Uniformité de la température T et réversibilité : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

On combine les équations : $dU = T dS - P dV$ qui s'appelle la (première) **identité thermodynamique**.

On a choisi un chemin (transformation simple) mais celle-ci est toujours vraie, pourquoi ?

On reconnaît l'expression de la différentielle de la fonction U , énergie interne, exprimée en fonctions des variables S et V : $U(S, V)$.

En effet, comme pour toute fonction de deux variables, on a $dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV$

et connaître la différentielle d'une fonction permet, comme dans le cas d'une dérivée, de déterminer la fonction complètement, à partir de sa valeur en un point, par intégration.

Conséquence :

Pour **toute** transformation infinitésimale, réversible ou non, la variation d'énergie interne vaut donc $dU = T dS - P dV$ mais quand la transformation n'est pas réversible ($T \neq T_{\text{ext}}$ et/ou $P \neq P_{\text{ext}}$), $T dS$ n'est plus la chaleur échangée, et $-P dV$ n'est plus le travail de pression.

L'identité est un peu abstraite, mais on peut inverser l'équation :

2. Différentielle de la fonction entropie

On en tire $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$, qui est la différentielle de la fonction $S(U, V)$ (autre version de la première identité thermodynamique).

Son interprétation est la façon dont augmente S lorsqu'on augmente U ou bien V .

Comme pression et température sont des grandeurs positives, on voit que l'entropie est une **fonction croissante** de l'énergie (interne) U et du volume V , pour n'importe quel système.

3. Phase condensée idéale

Le volume ne changeant pas, on obtient $dS = \frac{1}{T} dU$, avec $dU = C(T) dT$ #

4. Gaz parfait

On a alors $dU = C_V dT$ et $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ où de plus $nR = C_V(\gamma - 1)$.

Donc $dS = C_V \left(\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} \right)$.

Entre $A(T_A, V_A)$ et $B(T_B, V_B)$, on peut suivre le chemin $A \rightarrow I \rightarrow B$ où $I(T_B, V_A)$

Sur $A \rightarrow I$: le volume ne varie pas, donc $\Delta_{A \rightarrow I} S = C_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A}$

Sur $I \rightarrow B$: la température ne varie pas, donc $\Delta_{I \rightarrow B} S = C_V(\gamma - 1) \ln \frac{V_B}{V_A}$

La variation totale est donc la somme $\Delta_{A \rightarrow B} S = C_V \ln \left[\left(\frac{T_B}{T_A} \right) \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} \right]$, où $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$ est une forme alternative de la loi de Laplace #.

5. Transition de phase (changement d'état)

On peut raisonner en introduisant la **seconde identité thermodynamique** qui fait intervenir l'enthalpie H plutôt que l'énergie interne U .

En effet, on cherche la variation d'entropie pour une transformation isobare.

De $H = U + PV$, on tire par différenciation $dH = dU + P dV + V dP$, ce qui donne la seconde identité, à partir de la première : $dH = T dS + V dP$.

On peut encore l'inverser pour obtenir la différentielle de la fonction $S(H, P)$:

$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$, grâce à laquelle on voit que $S(H, P)$ est une fonction croissante de H et décroissante de P .

Comme la pression ne varie pas ici, on trouve $dS = \frac{dH}{T_0}$, où T_0 est la température du

changement d'état. On intègre : $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$.

Finalement, en divisant par la masse totale m du système : $(L \rightarrow V)_{\text{isoT}} \quad \Delta s_{\text{vap}}(T_0) = \frac{\Delta h_{\text{vap}}(T_0)}{T_0}$.

Rappel : s est l'entropie massique, et $\Delta s_{\text{vap}}(T_0)$ l'entropie massique de vaporisation, c'est-à-dire la variation d'entropie massique lors d'une vaporisation complète.

On obtient évidemment des résultats exactement analogues pour les autres changements d'état.

Pour un changement d'état partiel, de 1 vers 2, on a bien sûr : $\Delta S = \frac{1}{T_0} m(x_{2F} - x_{2I}) \Delta h_{1 \rightarrow 2}$, car $m(x_{2F} - x_{2I}) = m_{1 \rightarrow 2}$ est la masse du système qui a changé d'état.