

2.3 Modèle du gaz parfait

a) Expressions de l'entropie

La démonstration est plus compliquée que pour la phase condensée car toutes les variables d'état sont à prendre en compte. Cependant, la dépendance en n de la fonction d'état entropie est connue par extensivité, et si l'on connaît deux variables parmi T , V et P (en plus de n), la dernière s'en déduit par l'équation d'état. On utilisera donc au choix une représentation parmi

$$S = nS_m(T, V) = nS_m(T, P) = nS_m(P, V).$$

L'idée de la démonstration pour déterminer, par exemple, $S(T, V)$ à partir d'un état de référence $(T_{\text{réf}}, V_{\text{réf}})$ où l'entropie est connue est de raisonner à part d'une transformation auxiliaire du type

$$(T_{\text{réf}}, V_{\text{réf}}) \xrightarrow{\text{isotherme}} (T_{\text{réf}}, V) \xrightarrow{\text{isochore}} (T, V)$$

Au cours des deux transformations isotherme et isochore, une seule variable d'état varie, et le raisonnement peut alors être analogue à celui portant sur la phase condensée.

Si on connaît l'entropie du système dans un état de référence 0, alors on peut la calculer dans un état quelconque

▷ en fonction des variables d'état (T, V) :

$$S = S_{\text{réf}} + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_{\text{réf}}} + nR \ln \frac{V}{V_{\text{réf}}},$$

▷ en fonction des variables d'état (T, P) :

$$S = S_{\text{réf}} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_{\text{réf}}} - nR \ln \frac{P}{P_{\text{réf}}},$$

▷ en fonction des variables d'état (P, V) :

$$S = S_{\text{réf}} + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{P}{P_{\text{réf}}} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_{\text{réf}}},$$

où $\gamma = C_P/C_V$ est caractéristique du comportement thermique du gaz.

La variation ΔS d'entropie au cours d'une transformation $I \rightarrow F$ s'en déduit alors directement. En utilisant par exemple les variables d'état température et volume,

$$\Delta S = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I}.$$