

Chapitre 5

Conséquences du principe d'évolution

Rappelons tout d'abord le principe d'évolution, énoncé au chapitre 4, à partir duquel nous allons établir des conséquences importantes et notamment retrouver les énoncés classiques du second principe de la Thermodynamique :

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître ou rester stationnaire

5.1 Contact thermique de deux corps ou plus, énoncé de Clausius

Envisageons deux corps quelconques C_1 et C_2 que nous supposons tout d'abord indéformables de sorte qu'ils ne peuvent recevoir aucun travail du monde extérieur. Nous supposons que les seuls échanges énergétiques pouvant intervenir s'effectuent, sous forme de chaleur, uniquement entre ces deux corps, par l'intermédiaire d'une cloison diatherme \mathcal{P} . L'ensemble C des deux corps constitue donc un système isolé auquel nous pouvons appliquer le principe d'évolution entropique rappelé plus haut. Établissons un contact thermique entre C_1 et C_2 et laissons l'ensemble C évoluer librement. L'expérience montre qu'il va atteindre un nouvel état d'équilibre qui, comme nous l'avons vu, est caractérisé par le fait que son entropie y prend sa valeur maximum. Comment exprimer ce fait d'une façon générale à partir des propriétés de C_1 et C_2 ?

Au chapitre 6 nous discuterons plus en détail de l'approximation dite de *faible couplage*. Nous montrerons que, bien que nécessaire pour leur permettre d'aboutir à un équilibre thermique commun, on peut, au moins à cet équilibre, négliger le couplage énergétique entre C_1 et C_2 devant leurs énergies internes respectives U_1 et U_2 . L'énergie interne U de C peut alors être écrite comme la somme

$$U = U_1 + U_2 \tag{5.1}$$

et satisfait donc la propriété d'additivité de toute fonction d'état. Comme C est isolé, cette énergie doit rester constante. Les variations de U_1 et U_2 sont donc liées et cette liaison est de fait la seule corrélation qui subsiste entre C_1 et C_2 .

En effet, il apparaît qu'à l'équilibre, on peut aussi considérer C_1 et C_2 comme quasiment indépendants statistiquement. Notons alors S_1 , S_2 et S les entropies respectives de C_1 , C_2 et C . L'entropie de S_1 est, a priori, une fonction $S_1(U_1, V_1, N_1)$ de l'énergie interne U_1 , du volume V_1 et du nombre de constituants N_1 de C_1 , et éventuellement d'autres paramètres que l'on suppose fixés. De même,

$S_2(U_2, V_2, N_2)$ est une fonction S_2 de l'énergie interne U_2 , du volume V_2 et du nombre de constituants N_2 de C_2 . L'entropie S du système global C sera supposée satisfaire elle aussi la propriété d'additivité et sera donc écrite comme

$$S = S_1 + S_2 \tag{5.2}$$

Elle se présente ainsi comme une fonction $S(U_1, U_2, \dots)$ de ces paramètres internes, dont les seuls susceptibles d'évoluer ici sont les énergies U_1 et $U_2 = U - U_1$.

Du fait de la relation entre les énergies, S apparaît finalement comme une fonction de U_1 uniquement, tous les autres paramètres étant fixés :

$$S(U_1, \dots) = S_1(U_1, \dots) + S_2(U - U_1, \dots)$$

et son maximum est obtenu lorsque

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = 0$$

Introduisant les températures (microcanoniques) θ_1 et θ_2 définies par

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{1}{\theta_1} \quad , \quad \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{\theta_2} \tag{5.3}$$

on voit que l'équilibre thermique des deux corps est obtenu *lorsque leurs températures microcanoniques θ_1 et θ_2 s'égalisent*

$$\boxed{\theta_1 = \theta_2} \tag{5.4}$$

Ceci intervient après un échange énergétique entre les deux corps, à la suite duquel l'énergie de C_1 s'ajuste à une valeur U_1 qui rend l'entropie de C maximum.

On peut même être plus précis sur la façon dont s'effectue ce transfert énergétique. En effet, d'après ce qui précède, toute transformation infinitésimale donnant lieu à une variation infinitésimale δU_1 de U_1 entraîne une variation infinitésimale δS de S telle que

$$\boxed{\delta S = \delta U_1 \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right)} \tag{5.5}$$

Comme C est isolé, cette variation d'entropie doit être positive (en fait, strictement, car la transformation est irréversible). Supposons $\theta_2 > \theta_1$. Le corps C_2 sera alors catalogué de *corps chaud* et le corps C_1 de *corps froid*¹. On a donc nécessairement $\delta U_1 > 0$. On en déduit que le transfert énergétique, ici sous forme de chaleur, s'effectue toujours du corps chaud vers le corps froid, et jamais l'inverse. Ce résultat a été érigé en principe par Clausius qui l'a formulé en ce qu'il est convenu d'appeler *l'énoncé de Clausius* du second principe de la Thermodynamique² :

La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid vers un corps chaud

1. Comme mentionné au paragraphe 5.3, nous supposons que les systèmes considérés ont toujours des températures microcanoniques positives. Il existe cependant des systèmes pour lesquels cette température peut devenir négative. Voir à ce sujet l'ouvrage déjà cité de B.Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, p. 185.

2. Énoncé par R. Clausius en 1850.

Le mot “spontanément” est très important. Cet énoncé affirme que le processus naturel d'un transfert de chaleur se produit d'une source chaude vers une source froide. Un transfert de chaleur d'un corps froid vers un corps chaud n'est pas interdit mais se fait nécessairement au prix d'une dépense énergétique du monde extérieur³.

Les formules précédentes montrent que si l'on prend pour énoncé de base du second principe celui de Clausius, on retrouve immédiatement le principe d'évolution entropique pour un système isolé. Ceci montre peu ou prou l'équivalence des deux énoncés.

Envisageons maintenant trois corps indéformables C_1 , C_2 et C_3 , mis en contact thermique et constituant un ensemble C isolé du monde extérieur. Après leur mise en contact, ils évoluent vers un état d'équilibre commun où l'entropie de C prend sa valeur maximum. Notant U_1 , U_2 , U_3 et U les énergies de C_1 , C_2 , C_3 et U respectivement, liées par la relation

$$U = U_1 + U_2 + U_3 = \text{constante}$$

toutes choses étant fixées par ailleurs, l'entropie S de C doit être considérée comme une fonction des deux variables indépendantes U_1 et U_2 (par exemple), dont le maximum (qui existe) est défini par les conditions

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_3}{\partial U_3} = \frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_3} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial U_2} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} - \frac{\partial S_3}{\partial U_3} = \frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_3} = 0$$

soit

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 \tag{5.6}$$

On retrouve ici une expression du *principe zéro* de la Thermodynamique : deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux. Cet équilibre est caractérisé par une valeur commune de leurs températures microcanoniques.

L'étude qui vient d'être menée montre que la grandeur θ correspond bien qualitativement à l'idée que l'on se fait d'une température, et en particulier de son caractère de variable intensive. Les égalités des θ des différents corps lorsqu'ils se trouvent dans un équilibre commun confère à cette grandeur un caractère universel. Ceci est conforté par la remarque suivante.

A l'aide du principe zéro, on peut toujours supposer que l'un des corps est constitué d'un gaz parfait, placé à l'intérieur d'une enceinte indéformable dont les parois diathermes lui permettent d'échanger de l'énergie uniquement sous forme de chaleur. Nous avons précédemment identifié la température microcanonique θ_{GP} du gaz parfait à sa température cinétique T , celle-là même qui apparaît dans son équation d'état et à l'aide de laquelle on définit l'échelle absolue des températures. Les égalités des températures microcanoniques à l'équilibre permettent alors de déduire que *quelque soit* le système thermodynamique étudié, sa température microcanonique s'identifie à l'échelle absolue T :

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{\theta} \equiv \frac{1}{T} \tag{5.7}$$

5.2 Equilibre mécanique

Supposons maintenant que la cloison \mathcal{P} séparant les deux corps C_1 et C_2 considérés précédemment soit non seulement diatherme, mais aussi *mobile*, de sorte que les deux corps peuvent non seulement échanger de la chaleur, mais aussi du travail mécanique lors du déplacement de la cloison,

3. Voir par exemple le paragraphe 3.5.5 concernant le cycle de Carnot.

leurs volumes respectifs V_1 et V_2 variant en conséquence mais de telle sorte que le volume total V des deux corps reste constant. Il peut s'agir de deux gaz à l'intérieur d'un récipient et occupant chacun l'un ou l'autre de deux compartiments séparés par une cloison mobile. Comme il n'y a aucun travail échangé avec le monde extérieur, l'ensemble C des deux corps et de la cloison constitue encore un système isolé. Les deux variables internes susceptibles d'évoluer sont l'énergie et le volume de l'un des deux corps, par exemple U_1 et V_1 . L'équilibre entre les deux corps est obtenu lorsque l'entropie S de C a atteint son maximum. Celui-ci est caractérisé par les deux relations

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0$$

Comme attendu, la première exprime l'équilibre thermique des deux corps. Pour interpréter la seconde, écrivons tout d'abord, pour tout système,

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\Pi_1}{\theta_1} \tag{5.8}$$

qui est en fait une définition de la grandeur Π_1 . Comme à l'équilibre de C_1 et C_2 on a $\theta_1 = \theta_2$, la deuxième condition revient à l'égalité

$$\boxed{\boxed{\Pi_1 = \Pi_2}} \tag{5.9}$$

Cette égalité concernant l'évolution de l'entropie vis-à-vis de la variable interne volume, on peut s'attendre à ce qu'elle exprime l'équilibre mécanique des deux corps, et partant, l'équilibre mécanique de la cloison. Supposons alors que le corps C_1 soit en fait une masse de gaz parfait à l'intérieur du volume V_1 . D'après l'expression de l'entropie du gaz parfait, on trouve que

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{P_1}{T_1}$$

où P_1 est la pression du gaz occupant le volume V_1 à la température T_1 . On a donc ici $\Pi_1 = P_1$. De la condition d'équilibre précédente, on déduit que pour un système quelconque occupant un volume V à la température T , la grandeur

$$\boxed{\boxed{T \frac{\partial S}{\partial V} = \Pi}} \tag{5.10}$$

représente simplement la *pression* que ce corps exerce sur les parois d'un récipient qui le maintiendrait à l'intérieur d'un volume V , puisque

$$\boxed{\Pi_2 = \Pi_1 = P_1} \tag{5.11}$$

La seconde des relations d'équilibre exprime donc bien un équilibre mécanique.

Supposons que les deux corps, bien qu'étant en équilibre thermique ne soit pas exactement en équilibre mécanique et que, par exemple, la pression P_1 soit légèrement supérieure à la pression P_2 . La cloison mobile n'est donc pas en équilibre et va se déplacer. Dans quel sens ? La réponse est bien sûr évidente, mais il est intéressant de l'obtenir à partir du principe d'évolution. Une petite variation δV_1 du volume V_1 implique une variation d'entropie de l'ensemble C des deux corps égale à

$$\delta S = \delta V_1 \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) = \frac{\delta V_1}{T_1} (P_1 - P_2) \quad (5.12)$$

compte tenu de ce que $\delta V_2 = -\delta V_1$ et $T_2 = T_1$. L'ensemble étant isolé, on doit encore avoir $\delta S > 0$, ce qui implique que l'on ait $\delta V_1 > 0$. On retrouve ainsi le fait que la cloison se déplacera dans le sens des plus basses pressions...

5.3 Equilibre de concentrations

Jusqu'à présent, nous n'avons implicitement considéré que des systèmes fermés, c'est-à-dire des systèmes dont le nombre de constituants reste fixe. La machinerie développée dans les paragraphes précédents peut être adaptée au cas des systèmes ouverts, c'est-à-dire des systèmes pouvant échanger de la matière avec le monde extérieur. La généralisation qui en résulte nous sera utile lors de l'étude des changements de phase.

Considérons donc comme pouvant être variable le nombre N de constituants d'un système. L'entropie de ce système doit donc maintenant être envisagée comme une fonction, entre autres, de l'énergie interne U , du volume V et du nombre de constituants N :

$$S = S(U, V, N, \dots)$$

et posons

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.13)$$

La grandeur μ ainsi introduite porte le nom de *potentiel chimique* par constituant, associé au système étudié. Il dépend bien sûr de la nature des constituants. Si plusieurs espèces de constituants sont présentes, on définit pour chaque espèce i en nombre N_i le potentiel chimique (par constituant) correspondant par

$$\mu_i = -T \frac{\partial S}{\partial N_i}$$

Supposons alors que les deux corps C_1 et C_2 considérés précédemment puissent échanger des particules d'une certaine espèce par l'intermédiaire d'une paroi rigide et diatherme. Cette possibilité existe réellement : certaines parois dites semi-perméables ne laissent en effet filtrer que certaines particules et arrêtent les autres. Soit N_1 le nombre de ces particules à l'intérieur de C_1 et N_2 leur nombre à l'intérieur de C_2 . Le nombre total $N = N_1 + N_2$ des dites particules est supposé constant. Lorsque δN_1 particules diffusent à travers la paroi alors que C_1 et C_2 sont en équilibre thermique ($T_1 = T_2$), il s'ensuit une variation d'entropie de l'ensemble C des deux corps égale à

$$\delta S = -\frac{\delta N_1}{T_1} (\mu_1 - \mu_2) \quad (5.14)$$

A nouveau, C étant isolé, cette variation d'entropie doit être positive ou nulle. On en déduit, d'une part que lorsque l'équilibre n'est pas encore réalisé, les particules vont se déplacer de la région de plus grand potentiel chimique vers celle de plus bas potentiel chimique. En effet, si par exemple $\mu_1 < \mu_2$, $\delta S > 0$ implique que l'on ait $\delta N_1 > 0$. Ce fait justifie l'appellation de *potentiel chimique* à la grandeur μ ⁴. D'autre part, on en déduit aussi que le système va évoluer jusqu'à un équilibre qui sera caractérisé par l'égalité des potentiels chimiques à l'intérieur des deux corps :

4. Ceci fait référence à la notion de potentiel et d'énergie potentielle en Mécanique.

$$\mu_1 = \mu_2 \tag{5.15}$$

5.4 L'identité thermodynamique

Pour simplifier, nous ne considérerons que l'exemple d'un fluide homogène, constitué d'une seule espèce de particules. D'après ce qui précède, la différentielle de l'entropie $S(U, V, N)$ en tant que fonction de l'énergie interne U du fluide, de son volume V et de son nombre N de constituants s'écrit

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \tag{5.16}$$

Cette relation peut être réécrite d'une façon plus transparente comme

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \tag{5.17}$$

C'est cette dernière relation qui porte le nom d'*identité thermodynamique*. Son interprétation est la suivante.

Chacun des termes intervenant dans l'expression de dU doit représenter l'une des diverses possibilités dont le fluide dispose pour échanger de l'énergie avec le monde extérieur. Ainsi, le terme $-PdV$ représente de façon évidente un travail mécanique développé par les forces de pression lorsque le volume du fluide évolue. Le dernier terme μdN correspond quant à lui à un échange d'énergie par transport de matière, ce qui permet d'interpréter le potentiel chimique μ comme l'énergie nécessaire que doit fournir le monde extérieur au fluide pour augmenter d'une unité le nombre de particules de celui-ci. Qu'en est-il du dernier terme? Lorsque le volume et le nombre de particules sont fixés, les seuls transferts d'énergie possibles sont ceux qui résultent des transferts d'énergie par collisions et interactions à l'échelle microscopique et auxquels nous avons déjà attribué le vocable de *chaleur*. Nous sommes ainsi conduits à faire l'identification

$$\bar{d}Q = TdS \tag{5.18}$$

où $\bar{d}Q$ représente la quantité de chaleur reçue par le fluide lors d'une transformation infinitésimale *réversible*. Cette identification réalise le lien entre l'idée selon laquelle la chaleur exprime un transfert *désordonné* d'énergie au niveau microscopique et celle d'une augmentation consécutive du *désordre* se traduisant par un plus grand nombre de micro-états accessibles. Nous admettons qu'elle est de portée générale et qu'elle s'applique à tout système thermodynamique, en notant bien qu'elle n'est valable que pour des transformations réversibles. On notera également qu'elle introduit une profonde dissymétrie entre travail et chaleur, en dépit de leur équivalence énergétique affirmée par le premier principe. Même dans des conditions de réversibilité, la chaleur reçue provoque directement une variation d'entropie alors que le travail reçu ne change pas l'entropie, si ce n'est par des effets indirects.

L'expression de la différentielle de l'énergie se généralise très simplement au cas d'autres systèmes thermodynamiques pour lesquels d'autres formes d'échange d'énergie entrent en jeu. Par exemple, dans le cas d'un condensateur aux bornes duquel est appliquée la tension \mathcal{E} , l'énergie électrique que le monde extérieur doit lui fournir pour augmenter sa charge de dq est $\mathcal{E}dq$. Lorsque le condensateur contient un milieu diélectrique et non le vide, la thermodynamique s'introduit dans

les propriétés électriques du condensateur parce que la permittivité du diélectrique dépend de la température et de la pression. La différentielle dU de l'énergie interne du condensateur sera alors écrite comme

$$dU = TdS - PdV + \mathcal{E}dq \quad (5.19)$$

On remarquera le fait intéressant qu'en toute généralité, la différentielle de l'énergie interne s'écrit sous la forme

$$dU = \sum_i F_i dX_i \quad (5.20)$$

où X_i est une variable *extensive* et F_i une variable intensive, dite *variable conjuguée* de X_i , ou encore *force conjuguée* de X_i . Dans les exemples précédents, on voit que la pression P (en fait, $-P$) est la variable conjuguée du volume, la température celle de l'entropie, le potentiel chimique celle du nombre de particules, la tension électrique celle de la charge électrique.

Faisons encore la remarque suivante, d'ordre pratique. Il faut bien noter que l'identification de δQ à TdS ne doit pas être considérée comme une définition de la différentielle dS , et qui serait un passage obligé pour calculer toute variation d'entropie. On ne doit pas oublier en effet qu'une variation de fonction d'état est parfaitement définie dès lors que les variables définissant les états initial et final sont connues, et ceci indépendamment de la transformation effectuée entre ces deux états. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique par exemple, il suffit de calculer cette variation d'entropie en utilisant directement la formule de Sackur-Tétrode. Ladite identification s'interprète plutôt comme donnant la possibilité d'exprimer une quantité de chaleur infinitésimale reçue lors d'une transformation réversible au moyen des variables internes du système étudié, qui sont alors parfaitement contrôlables; exactement comme l'on identifie δW à $-PdV$ pour une telle transformation. Cependant, d'un point de vue pratique, la relation $dS = \delta Q/T$ suggère la possibilité de déterminer expérimentalement quelques propriétés de l'entropie, par des mesures appropriées de température et de transfert de chaleur...

5.5 Conséquence sur les coefficients calorimétriques d'un fluide

Voyons comment l'application du second principe permet d'obtenir de nouvelles relations entre les coefficients thermoélastiques ou calorimétriques d'un fluide que nous supposons ici fermé (pas d'échange de matière).

Il existe un théorème en mathématiques selon lequel pour toute forme différentielle à deux variables du type

$$D = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

dont on sait qu'elle ne vérifie pas les conditions d'intégrabilité de Cauchy, on peut toujours trouver une fonction $\phi(x, y)$ telle que la multiplication de D par cette fonction soit la différentielle d'une fonction $F(x, y)$:

$$\phi(x, y)D = dF$$

La fonction $\phi(x, y)$ est appelée *facteur intégrant* de D .

Le principe d'évolution nous a finalement amenés à identifier TdS à la forme différentielle δQ , d'où il résulte que l'inverse de la température thermodynamique constitue un facteur intégrant de cette dernière.

Pour un fluide, la forme différentielle

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV \quad (5.21)$$

est donc une forme différentielle totale exacte pour laquelle les conditions d'intégrabilité de Cauchy doivent être satisfaites. On a donc nécessairement

$$\left(\frac{\partial C_v/T}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ell/T}{\partial T}\right)_V \quad (5.22)$$

soit, après avoir effectué les dérivations dans le membre de droite,

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \frac{\ell}{T} \quad (5.23)$$

Cependant, l'application du premier principe nous a apporté la relation (chapitre 3)

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

On en déduit la relation

$$\boxed{\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad (5.24)$$

qui permet de calculer ℓ si l'on connaît l'équation d'état du fluide. Puis, en reportant cette expression dans (??), il vient :

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V} \quad (5.25)$$

On peut obtenir des relations similaires concernant la capacité calorifique à pression constante C_p et le coefficient h en écrivant cette fois la différentielle de l'entropie à l'aide des variables T et P , soit

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP \quad (5.26)$$

et en exprimant que cette différentielle et celle de l'enthalpie

$$dH = C_p dT + (h + V) dP$$

sont des différentielles totales exactes. Ces relations sont

$$\boxed{h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (5.27)$$

et

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P} \quad (5.28)$$

On notera que par le jeu des dérivations partielles *croisées*, cette application des deux principes ne permet pas d'obtenir d'information sur la dépendance des capacités calorifiques vis-à-vis de la température.

Les expressions des coefficients ℓ et h ci-dessus peuvent être déduites plus rapidement de la façon suivante. Introduisons la fonction d'état

$$\boxed{F = U - TS} \quad (5.29)$$

appelée *énergie libre*. Pour le calcul qui nous concerne, elle présente l'intérêt de faire intervenir de façon conjointe les deux fonctions d'état U et S attachées à chacun des deux principes. Sa différentielle est

$$dF = -PdV - SdT \quad (5.30)$$

Comme c'est une différentielle totale exacte, on a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\ell}{T} \quad (5.31)$$

d'où le résultat. De même, introduisons la fonction d'état *enthalpie libre* G^5 :

$$\boxed{G = F + PV} \quad (5.32)$$

dont la différentielle est

$$dG = VdP - SdT \quad (5.33)$$

D'où

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{h}{T} \quad (5.34)$$

Nous verrons au chapitre suivant le rôle essentiel joué par ces fonctions d'état dans la description de l'évolution des systèmes, et pour quelles raisons elles sont qualifiées de *potentiels thermodynamiques*. Pour l'instant, elles n'apparaissent que comme des fonctions commodes adaptées à des jeux de variables différents servant à décrire les états d'un fluide. Le passage de l'une à l'autre s'effectue par une opération portant le nom de *transformation de Legendre* que l'on peut décrire succinctement de la façon suivante, pour le cas d'un système binaire tel un fluide.

Soit $\phi(x, y)$ un potentiel adapté à une description à l'aide des variables x et y . On suppose que la donnée de $\phi(x, y)$ est suffisante pour caractériser entièrement les propriétés physiques du système. On a

$$d\phi = Xdx + Ydy$$

avec

$$X = \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_y, \quad Y = \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_x$$

Définissons la fonction

$$\psi = \phi - yY$$

dont la différentielle est donnée par

5. Ou fonction de Gibbs.

$$d\psi = d\phi - d(yY) = Xdx - y dY$$

où l'on voit que ψ s'exprime de façon naturelle en fonction du nouveau couple de variables x, Y . Le passage de ϕ à ψ constitue une transformation de Legendre. On montre que la donnée de ψ comme fonction de x et Y au lieu de $\phi(x, y)$ permet de conserver toutes les informations sur les propriétés du système étudié.

5.6 Transformations monothermes, transformations adiabatiques

5.6.1 Variation d'entropie d'un thermostat

Au paragraphe 6.4 nous avons identifié à TdS la forme différentielle dQ et noté que si ces quantités se réfèrent à une transformation physique, l'identification n'a de sens que pour des transformations *réversibles*.

Il existe pourtant des systèmes particuliers pour lesquels on peut toujours faire cette identification quelle que soit le caractère réversible ou irréversible de la transformation envisagée. Il s'agit des *thermostats*. En effet, un thermostat est supposé être un immense réservoir de chaleur dont la température garde une valeur immuable. Pour un thermostat de température T_{th} , la variation d'entropie sera toujours écrite comme

$$\Delta S_{\text{th}} = \frac{q_{\text{th}}}{T_{\text{th}}} \quad (5.35)$$

où q_{th} est la quantité de chaleur *reçue* par le thermostat, ou bien comme

$$\Delta S_{\text{th}} = - \frac{q_{\Sigma}}{T_{\text{th}}} \quad (5.36)$$

$q_{\Sigma} = -q_{\text{th}}$ est la quantité de chaleur *cédée* par le thermostat, c'est-à-dire *reçue* par le système Σ avec lequel il a été mis en contact dans la transformation.

5.6.2 Transformations monothermes, isothermes

Une transformation d'un système Σ est dite *monotherme* si au cours de cette transformation il se trouve mis en contact avec *un et un seul* thermostat. Le contact peut être continu, c'est le cas le plus courant, ou seulement partiel. Dans ce dernier cas plus subtil, le système Σ est supposé être isolé thermiquement pendant le reste de la transformation. Autrement dit, le système Σ ne reçoit de la chaleur que lorsque il est en contact avec ledit thermostat. Le système Σ peut aussi recevoir ou fournir du travail avec un système mécanique que, pour simplifier, on suppose faire partie intégrante du thermostat.

Dans cette transformation, la réunion du thermostat et du système Σ constitue un système isolé auquel nous pouvons appliquer le principe d'évolution, soit

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{th}} + \Delta S_{\Sigma} \geq 0 \quad (5.37)$$

Compte-tenu de la discussion précédente, on a alors

$$\Delta S_{\Sigma} \geq \frac{q_{\Sigma}}{T_{\text{th}}} \quad (5.38)$$

Cependant, si le contact avec le thermostat est mené de façon réversible, on a alors affaire à une transformation *isotherme* pour Σ , où sa température T est constamment égale à celle T_{th} du thermostat, et pour laquelle on peut exprimer la quantité de chaleur qu'il reçoit (du thermostat) au moyen de ses variables propres qui restent bien définies. En d'autres termes, on a alors à chaque étape infinitésimale de la transformation

$$dQ = T dS_{\Sigma} = T_{\text{th}} dS_{\Sigma} \quad (5.39)$$

d'où, au final,

$$q_{\Sigma} = T_{\text{th}} \Delta S_{\Sigma} \quad (5.40)$$

On constate ainsi que l'inégalité (??) devient une égalité *si et seulement si la transformation est réversible*.

5.6.3 Transformations adiabatiques, isentropiques

On peut considérer une transformation adiabatique comme un cas très particulier de la transformation monotherme précédente où, en fait, le système Σ ne reçoit pas de chaleur du thermostat... Pour une telle transformation adiabatique, on obtient l'inégalité

$$\boxed{\Delta S_{\Sigma} \geq 0} \quad (5.41)$$

l'égalité n'ayant lieu que si et seulement si la transformation est réversible.

On prendra bien garde au fait que si le système Σ est bien complètement isolé *thermiquement* du monde extérieur dans cette transformation, cela ne signifie pas pour autant qu'il en soit aussi isolé *mécaniquement*. Une transformation adiabatique n'interdit pas un échange énergétique autre que calorifique. On obtient ainsi une forme *moins restrictive* du principe d'évolution.

Lorsque la transformation adiabatique est réversible, elle est aussi *isentropique* : l'entropie d'un système subissant une transformation adiabatique réversible reste *constante* lors de cette transformation.

5.6.4 Exemple du gaz parfait

Etablissons tout d'abord l'expression de la variation d'entropie d'une mole de gaz parfait lors d'une quelconque transformation. Nous supposons que la capacité calorifique à volume constant C_v du gaz est constante. On a ($\ell = P = \frac{RT}{V}$)

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (5.42)$$

ou, puisque $C_p - C_v = R = C_v(\gamma - 1)$ (relation de Mayer), γ étant le rapport C_p/C_v .

$$dS = C_v \left[\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} \right] = C_v d [\ln T V^{\gamma-1}] \quad (5.43)$$

et par suite, pour une transformation finie

$$\Delta S = C_v \ln \left[\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}} \right] \quad (5.44)$$

ou encore, puisque $T = PV/R$

$$\Delta S = C_v \ln \left[\frac{P_f V_f^\gamma}{P_i V_i^\gamma} \right] \quad (5.45)$$

Envisageons tout d'abord pour cette mole de gaz parfait une transformation monotherme irréversible. Le gaz est enfermé dans un corps de pompe cylindrique à parois diathermes, en contact avec un thermostat de température T_0 . La pression du piston sur le gaz à l'état d'équilibre initial est P_i . Le volume occupé par le gaz est alors $V_i = RT_0/P_i$. La pression exercée par le piston passe brusquement à la valeur P_f et garde cette valeur pendant toute la transformation. Le gaz subit ainsi une transformation irréversible le menant à un état final où sa température est T_0 , sa pression P_f et son volume $V_f = RT_0/P_f$. La variation d'entropie consécutive est

$$\Delta S = R \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right] \quad (5.46)$$

alors que la chaleur reçue est (gaz parfait)

$$Q = -W = P_f (V_f - V_i) = RT_0 \left(1 - \frac{V_i}{V_f} \right) \quad (5.47)$$

On a ainsi

$$\Delta S - \frac{Q}{T_0} = R [- \ln x - 1 + x] \quad (5.48)$$

avec $x = V_i/V_f$. Nous avons montré au paragraphe 2.4 que l'expression entre crochets est toujours positive, et nulle seulement dans le cas $x = 1$. On en déduit que l'on a bien

$$\Delta S > \frac{Q}{T_0} \quad (5.49)$$

Par contre, si le passage de la pression P_i à la pression P_f se fait réversiblement, on a $Q' = -W' = RT_0 \ln x$, d'où il résulte que

$$\Delta S = \frac{Q'}{T_0} \quad (5.50)$$

Supposons que les parois du corps de pompe et le piston soient maintenant adiabatiques. Dans la transformation résultant de la variation brusque de la pression imposée par le piston, le gaz reçoit encore le travail $W = -P_f(V_f - V_i)$ qui est alors égal à la variation de son énergie interne

$$\Delta U = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} = -P_f V_f + P_f V_i \quad (5.51)$$

De cette relation on déduit

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{1}{\gamma} [x + \gamma - 1] \quad (5.52)$$

avec $x = P_i/P_f$. La variation d'entropie est maintenant

$$\Delta' S = \frac{R}{\gamma - 1} \phi(x) \quad (5.53)$$

où

$$\phi(x) = \left[\gamma \ln \left(1 + \frac{x-1}{\gamma} \right) - \ln x \right] \quad (5.54)$$

On vérifie facilement que l'expression $\phi(x)$ est toujours positive ($\gamma > 1$) et est nulle si et seulement si $x = 1$.

On remarque enfin que si la transformation adiabatique est réversible, donc isentropique, celle-ci est caractérisée par l'équation de Laplace déjà mentionnée, à savoir, $PV^\gamma = \text{constante}$, ou $TV^{\gamma-1} = \text{constante}$. On notera aussi le caractère spécial d'une telle transformation qui ne change pas le nombre total de micro-états accessibles : par exemple, une diminution, par compression du gaz, du nombre d'états accessibles du point de vue de l'occupation spatiale est alors exactement compensée par une augmentation d'énergie qui offre aux particules un plus grand nombre d'états accessibles du point de vue énergétique.

5.7 L'énoncé de Kelvin du second principe

Le premier principe appliqué à un cycle de transformations d'un système traduit, par l'équation

$$\Delta U = W + Q = 0$$

le principe de l'équivalence énergétique entre chaleur et travail que les nombreuses expériences effectuées par J. P. Joule au 19ème siècle ont permis d'établir de façon définitive. Cependant, est-il possible de convertir directement en travail une quantité de chaleur qui lui est équivalente ?

La façon la plus immédiate de procéder à cette conversion serait d'emprunter une quantité de chaleur Q à une seule source de chaleur \mathcal{S} afin de faire fonctionner une machine M délivrant le travail $W = -Q$. A des fins utilitaires évidentes, cette machine devra fonctionner par *cycles* de transformations se succédant au cours du temps.

La réunion de \mathcal{S} et de M constitue un système isolé thermiquement du reste de l'univers, auquel nous pouvons appliquer le principe d'évolution sous sa forme "allégée", qui nous conduit à l'inégalité

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\mathcal{S}} + \Delta S_M \geq 0 \quad (5.55)$$

où $\Delta S_{\mathcal{S}}$ et ΔS_M sont, au bout d'un cycle de la machine, les variations d'entropie respectives de \mathcal{S} et de la machine. Comme $\Delta S_M = 0$ (cycle), il vient

$$\Delta S_{\mathcal{S}} \geq 0 \quad (5.56)$$

l'égalité n'ayant lieu que si le cycle est réversible. Supposons que la source thermique soit un thermostat. On a alors

$$\Delta S_{\mathcal{S}} = -\frac{Q}{T_{\text{th}}} = \frac{W}{T_{\text{th}}} \geq 0 \quad (5.57)$$

On en conclut que, nécessairement, la machine ne peut que recevoir du travail : $W \geq 0$ et qu'il est donc *impossible* de constituer une machine *motrice* de ce type. Ce fait est d'ordre général, même si la source est de température variable⁶. L'inégalité (??) montre en effet que le désordre à l'intérieur de la source ne peut qu'augmenter. Or, pour une source dont la température peut varier, ce désordre s'accompagne très certainement d'une augmentation de température. On en conclut que dans une telle opération la source ne peut que recevoir de la chaleur et que celle-ci ne peut lui être transmise que par l'apport d'un travail fourni à la machine. Ce résultat a été érigé en

6. Considérons par exemple une masse d'eau de capacité calorifique constante C . Sa variation d'entropie est $\Delta S_{\mathcal{S}} = C \ln(T_f/T_i)$. On aura donc $T_f \geq T_i$ et $-Q = W = C(T_f - T_i) \geq 0$.

principe dont les premiers énoncés ont été formulés par Clausius et Kelvin en 1850-1851. L'énoncé présenté ici, appelé couramment *énoncé de Kelvin*, s'apparente davantage à celui proposé par M. Planck⁷ :

A l'aide d'un système qui décrit un cycle de transformations et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail.

On montre que l'énoncé de Clausius et celui de Kelvin sont en fait deux énoncés *équivalents* du second principe⁸. Une machine qui fonctionnerait sans différence de température fut appelée par W. Oswald *moteur à mouvement perpétuel de seconde espèce*. L'énoncé qui vient d'être donné peut être modifié comme suit : *le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible*.

5.8 Retour sur le cycle de Carnot : rendement maximum des machines dithermes

Avant même que l'équivalence énergétique de la chaleur et du travail ne fût vraiment reconnue par la communauté scientifique, Sadi Carnot publia en 1824 une étude théorique approfondie des machines thermiques dans un ouvrage intitulé "*Réflexions sur la puissance motrice du feu*"⁹. Dans ce travail, Carnot reconnaissait déjà l'impossibilité de réaliser une machine motrice avec une seule source de chaleur et affirmait la nécessité d'utiliser pour ce faire deux, voire plusieurs sources de chaleur de températures différentes. L'importance des idées émises dans l'ouvrage de Carnot ne fut reconnue que plus tard¹⁰, notamment grâce à E. Clapeyron¹¹ qui en donna une formulation analytique en 1834. Le travail de Clapeyron fut important dans la mesure où il influença Clausius et Kelvin dans leur construction théorique de la Thermodynamique, notamment dans l'élaboration du second principe à partir des idées de Carnot.

Une machine est dite *ditherme* si elle fonctionne à l'aide de deux sources de chaleur et deux seulement. Comme au paragraphe 3.5.5, nous considérerons une machine M utilisant un gaz¹² décrivant un cycle constitué des transformations suivantes :

- ◇ une détente *monotherme* $A \rightarrow B$ au cours de laquelle le gaz est mis en contact avec un thermostat \mathcal{S}_1 , source chaude de température T_1 ; il en reçoit la quantité de chaleur Q_1 ;
- ◇ une détente *adiabatique* $B \rightarrow C$ menant le gaz à la température T_2 d'un second thermostat \mathcal{S}_2 jouant le rôle de source froide ($T_2 < T_1$) ;
- ◇ une compression *monotherme* $C \rightarrow D$ où le gaz reste en contact avec la source froide ; il en reçoit la quantité de chaleur Q_2 ;
- ◇ une compression *adiabatique* $D \rightarrow$ ramenant le gaz à son état initial.

L'ensemble comprenant le gaz et les deux sources est bien sûr supposé isolé thermiquement du monde extérieur. La variation d'entropie de cet ensemble au bout d'un cycle est telle que

7. En 1851, W. Thomson (Lord Kelvin) avait proposé l'énoncé suivant : "*on ne peut, à l'aide d'un agent matériel inanimé, obtenir, d'une masse quelconque de substance, un travail mécanique par refroidissement de cette masse au-dessous d'une température du corps extérieur le plus froid*". M. Planck a proposé l'énoncé : "*il est impossible de construire une machine à fonctionnement périodique dont toute l'action serait ramenée à la montée d'un poids et au refroidissement d'une source de chaleur*".

8. Voir par exemple le cours de Thermodynamique de G. Bruhat, 5ème édition remaniée par A. Kastler, Masson ed. 1962, p. 78

9. Cet ouvrage a été réédité par les ed. J. Gabay, 1990.

10. Après sa mort, en 1832.

11. A qui l'on doit notamment la notion de transformation réversible et le célèbre *diagramme de Clapeyron*.

12. Mais ce pourrait être aussi bien un tout autre système.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_M \geq 0 \quad (5.58)$$

Comme $\Delta S_M = 0$ (cycle), $\Delta S_1 = -Q_1/T_1$, $\Delta S_2 = -Q_2/T_2$, l'inégalité ci-dessus conduit à cette autre inégalité, appelée *inégalité de Clausius*

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0} \quad (5.59)$$

qui ne devient égalité que si et seulement si le cycle est réversible.

Le premier principe appliqué à ce cycle nous permet d'exprimer le travail fourni par la machine en fonction des quantités de chaleur reçues

$$-W = Q_1 + Q_2 \quad (5.60)$$

Comme on désire constituer un moteur, $-W$ se doit d'être positif. Trois possibilités s'offrent alors concernant les signes des chaleurs reçues :

- $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$ avec $Q_1 > |Q_2|$;
- $Q_1 < 0$, $Q_2 > 0$ avec $Q_2 > |Q_1|$;
- $Q_1 > 0$, $Q_2 > 0$.

L'application de l'inégalité de Clausius permet d'exclure immédiatement les deux dernières possibilités. En effet, la dernière contredit de façon flagrante cette inégalité. Pour la seconde, on devrait avoir $Q_2 > |Q_1|$ alors que l'inégalité de Clausius conduit à $|Q_1| > Q_2 T_1 / T_2 > Q_2$.

Il est cependant très instructif de déduire ce résultat en appliquant conjointement l'énoncé de Clausius et l'énoncé de Kelvin du second principe. On note que dans les deux dernières possibilités, la source froide fournit de la chaleur à la machine. Sans contredire l'énoncé de Clausius, on pourrait restituer l'état initial de cette source froide en la mettant en contact avec la source chaude, le temps qu'elle récupère la quantité de chaleur qu'elle aura fournie à la machine. Le résultat serait que le système machine + source froide aurait décrit un cycle de transformations au cours duquel il n'aurait eu de contact qu'avec un seul thermostat, la source chaude, et aurait fourni un travail. Ceci est impossible si l'on se réfère à l'énoncé de Kelvin. Il s'ensuit que seule la première possibilité est permise par le second principe.

Le rendement de Carnot est défini par (voir § 3.5.5)

$$r = \frac{-W}{Q_1} \quad (5.61)$$

D'après l'inégalité de Clausius, il est tel que

$$\boxed{r \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (5.62)$$

l'égalité n'ayant lieu que pour des cycles réversibles. De là résulte le *théorème de Carnot* :

Toutes les machines thermiques dithermes réversibles fonctionnant entre deux températures données T_1 et T_2 ont le même rendement.

En effet, ce rendement ne dépend que des températures des deux sources et est en fait indépendant de la nature du système décrivant le cycle. Ce théorème a pour corollaire

Le rendement d'une machine thermique ditherme irréversible est inférieur à celui d'une machine réversible utilisant les mêmes sources de chaleur.