

La température, l'entropie et le second principe

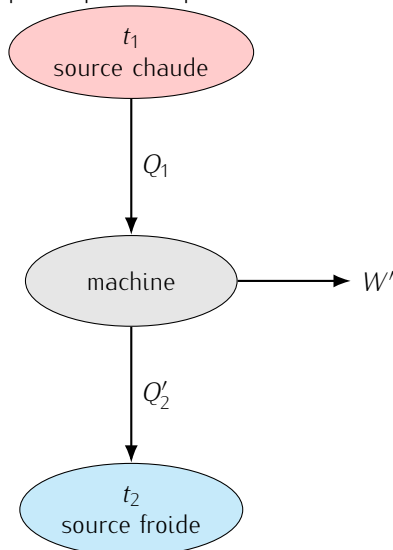
PCSI₂ 2024 – 2025

Nous présentons ici une démarche qui mène à la définition de la température thermodynamique et de l'entropie, et à la démonstration du second principe. La présentation y est faussement historique : la chronologie et les auteurs mentionnés reflètent grossièrement l'introduction historique des différents concepts, avec toutefois des notations et des usages anachroniques.

Notations : dans toute cette partie nous considérons des machines thermiques, et nous notons W ou Q les transferts reçus algébriquement par la machine, et avec un prime l'opposé de ces grandeurs, donc les transferts comptés comme cédés par la machine. Voir schéma ci-dessous.

Carnot : la puissance motrice du feu et ses limites

Carnot résume son travail en 1824 dans son texte *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Il y explique que la production de puissance motrice (de travail donc) est réalisée par le passage d'un fluide d'une température haute à une température basse, un peu comme les pâles d'un moulin à eau fournissent un travail parce que l'eau passe d'une altitude haute à une altitude basse.



Il y a ainsi nécessairement deux sources de chaleur, une plus chaude qui cède au fluide un transfert thermique $Q_1 > 0$, et une seconde plus froide qui récupère un transfert thermique $Q'_2 > 0$ de la part du fluide. La différence, $W' = Q_1 - Q'_2 > 0$, est le travail fourni par la machine. Il s'agit d'un moteur ditherme.

Imaginons avec Carnot une telle machine motrice réversible, en un sens bien précis défini ci-dessous.

Définition

une machine motrice ditherme est réversible si, lorsque l'on force l'arbre moteur à tourner dans l'autre sens, en lui fournissant un travail W' , alors la machine va prélever un transfert thermique Q'_2 à la source froide et rendre un transfert thermique Q_1 à la source chaude, ces derniers étant les mêmes que ceux transférés lors du fonctionnement en mode "moteur".

Propriétés

- Aucune machine thermique fonctionnant entre deux sources ne peut avoir un rendement supérieur à une machine réversible fonctionnant entre ces mêmes sources.
- Les machines réversibles fonctionnant entre ces deux sources ont toutes le même rendement, qui ainsi ne dépend que de la température des sources.

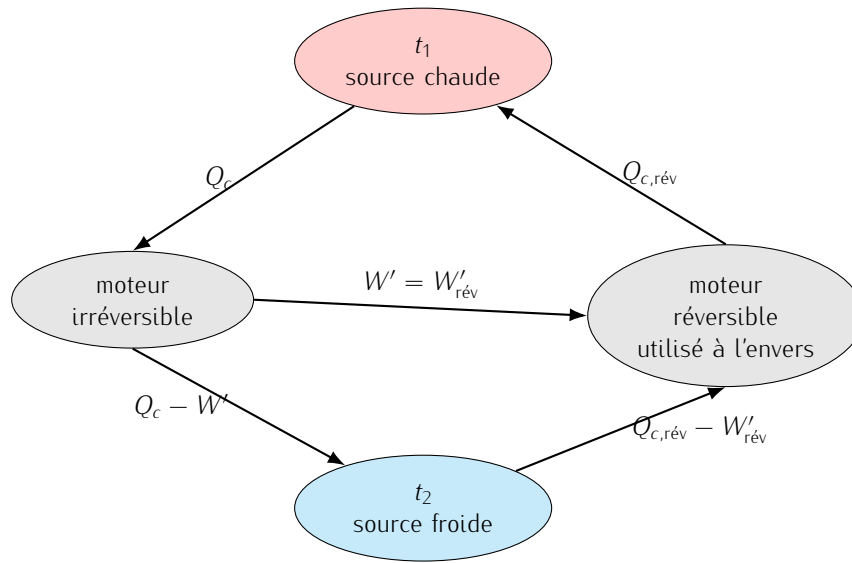
Démontrons la propriété ci-dessus. Prenons un moteur réversible, de rendement $\eta_{\text{rév}} = W'_{\text{rév}}/Q_{c, \text{rév}}$, et un autre irréversible, de rendement $\eta = W'/Q_c$. On peut ajuster les durées de fonctionnement pour que $W' = W'_{\text{rév}}$. Si $\eta > \eta_{\text{rév}}$, alors $Q_c < Q_{c, \text{rév}}$. On

utilise maintenant le moteur réversible comme générateur (voir figure ci-dessous), entraîné par le moteur irréversible. Comme $W' = W'_{\text{rév}}$, l'ensemble des deux moteurs forme une machine qui ne reçoit ni ne produit de travail, et qui a pour effet de faire passer de la source froide à la source chaude une quantité de chaleur $Q_{c, \text{rév}} - Q_c$. Or comme nous l'avons écrit, si $\eta > \eta_{\text{rév}}$, alors $Q_{c, \text{rév}} - Q_c > 0$: on obtient un transfert spontané de chaleur d'une source froide vers une source chaude, ce qui est impossible (c'est la version de Clausius du second principe). C'est donc que le premier point de la propriété est correct.

Notons $\eta_{\text{rév}}$ le rendement d'un moteur réversible fonctionnant entre deux sources de température t_1 et t_2 . La démonstration précédente montre que ce rendement est le rendement maximal atteignable pour un fonctionnement entre ces deux sources. Il ne peut donc pas dépendre des détails techniques particuliers du moteur, pourvu que ces détails permettent d'atteindre un fonctionnement réversible (ce qui en pratique n'est pas un détail, mais bref!), et ne dépend donc que des paramètres externes qui caractérisent les sources, à savoir t_1 et t_2 car les sources ne sont caractérisées que par leur température. En résumé :

$$\eta_{\text{rév}} = \eta_{\text{rév}}(t_1, t_2) \quad (1)$$

ce qui démontre complètement la propriété.



Par définition, W' , $W'_{\text{rév}}$, Q_c , $Q_{c, \text{rév}}$, $W' - Q_c$ et $W'_{\text{rév}} - Q_{c, \text{rév}}$ sont positifs.

Kelvin et Joule : la température thermodynamique T

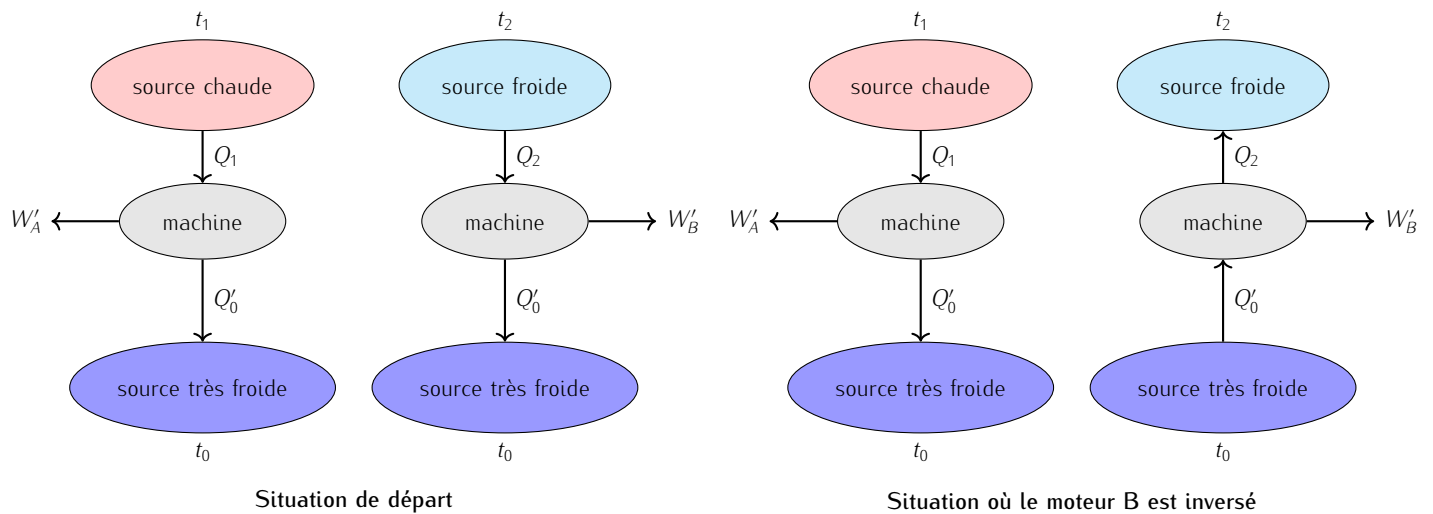
La suite du raisonnement nécessite l'utilisation du premier principe : appliqué au moteur il indique que $\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = Q_1 - W' - Q'_2$, d'où pour un fonctionnement cyclique (le moteur revient dans le même état après un cycle) : $Q_1 = Q'_2 + W'$. C'est Joule, aidé par Kelvin, qui conduit vers 1840 des mesures suffisamment précises pour reconnaître l'équivalence entre travail et chaleur et pour donner sa forme au premier principe.

Ainsi le rendement d'un moteur ditherme s'écrit :

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \quad (2)$$

Notons $g(t_1, t_2) \equiv 1 - \eta_{\text{rév}}(t_1, t_2)$, où le premier argument est la température de la source chaude et le second celle de la source froide. Comme le rendement est inférieur à 1, on a $g \geq 0$.

Imaginons deux moteurs réversibles placés en parallèle comme sur la figure ci-dessous.



On choisit $t_1 \geq t_2 \geq t_0$, et on fait en sorte que la chaleur transférée à la source froide soit la même pour les deux machines. On a donc

$$\eta_{\text{rev}}(t_1, t_0) = 1 - \frac{Q'_0}{Q_1} \quad \text{et} \quad \eta_{\text{rev}}(t_2, t_0) = 1 - \frac{Q'_0}{Q_2} \quad (3)$$

D'où $g(t_1, t_0) = \frac{Q'_0}{Q_1}$ et $g(t_2, t_0) = \frac{Q'_0}{Q_2}$, d'où

$$\frac{g(t_2, t_0)}{g(t_1, t_0)} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (4)$$

Imaginons maintenant que le moteur fonctionnant entre t_2 et t_0 soit pris en fonctionnement générateur. Comme il est réversible, il fonctionne avec les mêmes valeurs absolues pour Q_2 , Q'_0 et W'_B . L'ensemble annule donc la contribution nette de la source 0, et peut être vu comme un moteur fonctionnant entre les sources t_1 et t_2 . On peut donc écrire $\eta_{\text{rev}}(t_1, t_2) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$, d'où $g(t_1, t_2) = \frac{Q_2}{Q_1}$, d'où :

$$g(t_1, t_2) = \frac{g(t_1, t_0)}{g(t_2, t_0)} \quad (5)$$

En prenant pour t_0 une valeur minimale, et en notant $f(x) = g(x, t_0)$, on a donc :

$$g(x, z) = \frac{f(x)}{f(z)} \quad (6)$$

Rappelons que $g \geq 0$, donc on a également $f(x) \geq 0$. En résumé, nous avons démontré que le rendement du moteur réversible dépend des températures d'une façon particulière afin que la théorie soit consistante :

$$\eta_{\text{rev}}(t_1, t_2) = 1 - \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \quad (7)$$

De plus, le fait que $\eta < 1$ impose que $f(t_1) < f(t_2)$, et donc que f est strictement croissante.

Comme η_{rev} ne dépend que des températures t_1 et t_2 des sources, et pas de la nature de la matière qui les compose ou d'autre chose, et comme η_{rev} peut être mesuré via des mesures de travail et de transfert thermique, il devient possible en utilisant la relation (7) de définir une échelle de température "absolue", dans le sens où elle ne dépend pas d'un choix particulier de fluide ou d'opérations techniques de mesure. La fonction f étant inconnue, Kelvin propose de définir la température directement comme $T = f(t)$. Ceci revient à définir une nouvelle grandeur physique, appelée température thermodynamique (car c'est celle qui est utilisée dans la théorie de la thermodynamique) :

Définition

la température thermodynamique T est une grandeur physique associée à un corps. Elle est définie et mesurée par la relation suivante : si un moteur réversible fonctionne entre un corps à la température T_1 et un autre à la température T_2 , alors son rendement s'écrit :

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{définition de } T) \quad (8)$$

Il s'agit de la façon dont Kelvin a introduit la température thermodynamique en 1854. Ainsi la relation (8) définit la grandeur température T à une constante multiplicative près, qui devient fixée par l'attribution d'une référence.

Cette grandeur physique T est en bijection avec la température t puisque f est strictement croissante. Elle est positive ou nulle car $f(t) \geq 0$. Elle possède un zéro fixé physiquement par la théorie : il s'agit de la température de la source froide qui permet d'obtenir un rendement de 1. Pour la mesurer il faut choisir une unité, et ceci se fait en attribuant une valeur numérique à un état bien défini, par exemple la valeur numérique $\{T_0\} = 273.16$ pour la température T_0 du point triple de l'eau. On obtient :

$$\frac{T}{T_0} = 1 - \eta_{\text{rev}} = \frac{Q'_f}{Q_c} \quad (9)$$

Pour mesurer une température T , il faut donc faire fonctionner une machine réversible entre une source à T_0 et une à T , et mesurer les quantités de chaleurs Q'_f et Q_c par calorimétrie. On obtient une grandeur "température" définie et mesurée uniquement à partir de concepts macroscopiques.

Ce choix de définition de T peut paraître arbitraire. Nous aurions en effet pu choisir $T = f(t)^2$ ou autre chose en bijection avec t . Kelvin a d'ailleurs d'abord proposé en 1848 $T = \log f(t)$ avant de se raviser. Toute la thermodynamique peut être construite avec l'un ou l'autre de ces choix. Mais définir $T = f(t)$ permet d'avoir une température thermodynamique très proche de la température mesurée dans un thermomètre à dilatation de liquide ou par un thermomètre à gaz, ceci respectivement car le coefficient de dilatation du mercure ou de l'alcool dépend très peu de la température et car un gaz tend aux basses pressions à suivre la loi $pV = nRT$ (ce qui se prouve en théorie cinétique à condition d'identifier T à l'énergie cinétique moyenne des particules divisée par une constante k_B , comme on l'a vu dans le chapitre T1). La loi des gaz parfaits aurait été $pV = nRe^T$ avec le choix logarithmique !

Clausius : l'entropie S

Jusqu'ici la fonction entropie n'est toujours pas introduite. C'est Clausius qui le fait en 1850 dans son ouvrage qui résume les travaux passés et qui pose les bases de ce que sera la thermodynamique.

La relation (8) et la propriété $\eta \leq \eta_{\text{rev}}$ permettent d'écrire pour un moteur quelconque :

$$1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (10)$$

Notons $Q_2 = -Q'_2$ afin que Q_1 et Q_2 soient tous deux comptés positivement lorsque reçu par la machine. Cette relation s'écrit encore :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad \text{égalité ssi réversible.} \quad (11)$$

Il faut ensuite montrer que ceci reste vrai quels que soient les signes de Q_1 et Q_2 , c'est-à-dire pour une machine de type réfrigérateur ou pompe à chaleur également. Il faut pour cela faire une disjonction de cas, et nous admettons le résultat ici. Enfin, il faut démontrer que cette inégalité se généralise à un nombre quelconque d'échanges : pour un système évoluant de façon cyclique et recevant au cours de ce cycle un transfert thermique Q_k de la source k de température T_k , et recevant un travail W , on a :

$$\sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0, \quad \text{égalité ssi réversible.} \quad (12)$$

Nous ne démontrons pas non plus cette relation et nous la voyons comme le prolongement naturel de celle pour deux sources. Notons que les échanges de chaleur Q_k peuvent se faire simultanément ou successivement. En passant à la limite d'échanges continus, nous aboutissons à l'inégalité de Clausius :

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0, \quad \text{égalité ssi réversible.} \quad (13)$$

L'intégrale porte sur un cycle. T_{ext} est la température du milieu extérieur avec lequel se fait l'échange, l'analogue des températures des thermostats dans la version discrète.

Pour un processus réversible, $\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$ (on a $T_{\text{ext}} = T$ si l'évolution est réversible). Ceci implique que $\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ est une différentielle exacte, ce qui signifie que l'on peut attribuer à chaque état A , de manière non ambiguë car indépendante du chemin réversible menant à A , une grandeur d'état. Notons la S . Clausius en 1865 lui donnera le nom d'entropie.

Définition

Définition : l'entropie est la grandeur définie par la relation

$$S_B - S_A \equiv \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (14)$$

l'intégrale portant sur un chemin réversible quelconque allant de A à B.

Seules les différences d'entropie sont définies, et il faut donc fixer arbitrairement une origine en attribuant une valeur de S en un état donné du fluide considéré. Il est ensuite possible de démontrer toutes les propriétés usuelles de l'entropie (extensivité, second principe).

Prenons pour cela un chemin quelconque allant de A à B, et effectuons le chemin de retour $B \rightarrow A$ par un chemin réversible. Ceci définit un cycle. On a :

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} &\leq 0 \\ \Leftrightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} &\leq 0 \\ \Leftrightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_A - S_B &\leq 0 \\ \Leftrightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} &\leq S_B - S_A \end{aligned}$$

Et il y a égalité si et seulement si l'évolution de A à B est réversible.

Formulation moderne

On doit à Prigogine en 1950 la formulation "moderne" du second principe, souvent enseignée aujourd'hui, à savoir :

Il existe une fonction d'état, appelée entropie et notée S , qui vérifie :

- S est une grandeur d'état.
- S est une grandeur extensive et additive.
- La variation d'entropie peut être décomposée en deux contributions. L'une, δS_e , est le flux d'entropie échangée avec le milieu extérieur, l'autre, δS_c , est l'entropie créée au sein du système suite à des modifications internes. On a donc pour une variation infinitésimale :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad (15)$$

L'entropie échangée s'exprime comme $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$. L'entropie créée est toujours positive ou nulle, et elle est nulle seulement si le système subit des modifications réversibles.

Pour aboutir à cet énoncé à partir de nos considérations, il faut définir la grandeur

$$S_e \equiv \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad (16)$$

On a donc $\delta S_e \equiv \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$. D'après l'inégalité de Clausius (relation 19), on a $S_e \leq S_B - S_A$. On décide d'appeler la différence "entropie créée" S_c pour transformer ceci en égalité, ce qui est simplement plus pratique :

$$S_c \equiv \Delta S - S_e \quad (17)$$

et on obtient la formulation de Prigogine : $\Delta S = S_e + S_c$.

Le fait que S est fonction d'état a été prouvé par le fait que dS est une différentielle exacte. La preuve de l'extensivité de S est possible mais nous passons ceci sous silence ici.

Bilan

Et voici donc la connexion entre $\Delta S = S_e + S_c$ et $\eta \leq 1 - T_2/T_1$.

Nous avons pour habitude de déduire ce dernier du premier. Le cheminement historique est inverse, et suit une voie qui se résume schématiquement à quelque chose comme : Carnot : la machine réversible est la plus efficace et ceci ne dépend que des températures des sources ; Kelvin et Joule : alors $\eta_{\text{rev}} = W/Q_1 = 1 - Q'_2/Q_1 = 1 - f(t_2)/f(t_1)$ permet de définir l'échelle de température thermodynamique $T = f(t)$; Clausius traduit ceci comme $\oint \delta Q/T_{\text{ext}} \leq 0$ et y voit une forme exacte, grandeur

d'état S , montrant directement que $\int_A^B \delta Q/T_{\text{ext}} \leq S_B - S_A$; puis il reste à définir $S_e = \int_A^B \delta Q/T_{\text{ext}}$ et $S_c = \Delta S - S_e$ pour avoir la forme enseignée actuelle $\Delta S = S_e + S_c$.