

Points plus techniques sur
l'axiomatisation de la théorie thermodynamique

Cette fiche va au delà du programme de CPGE et ne s'adresse pas vraiment aux étudiants.

I	Construction de la thermodynamique	1
I.1	Les propriétés des corps	1
I.2	Les transferts d'énergie et le premier principe	1
I.3	La température, l'entropie et le second principe	3
I.4	La première identité et les relations entre coefficients calorimétriques	9
II	Références	9

Résumé :

Nous montrons comment la théorie de la thermodynamique est construite et comment ses différentes grandeurs sont définies et mesurées. Nous partons de la description commune des phénomènes mécaniques et caloriques via l'introduction du 1^{er} principe, et nous aboutissons à la définition de la température thermodynamique et à la démonstration de l'existence de l'entropie et du second principe dans sa forme moderne.

I Construction de la thermodynamique

I.1 Les propriétés des corps

Tout d'abord, l'étude expérimentale systématique des corps gazeux, liquides ou solides permet d'établir des équations d'état $f(t, p, v) = 0$ qui relient les paramètres température t , pression p , et volume massique v (ou masse volumique $\rho = 1/v$) de ces corps. Ici p et v sont des grandeurs définies par la théorie de la mécanique, et t est une échelle de température pour l'instant quelconque (mesurée sur un thermomètre à dilatation de liquide, ou à gaz). Ces études, qui ne requièrent pas la connaissance de la théorie thermodynamique, démarrent dès 1650 avec les travaux de Boyle et Mariotte sur les gaz et seront poursuivies et perfectionnées jusqu'à aujourd'hui encore. Elles sont nécessaires, puisque les équations d'état des corps étudiés ne sont pas fournies par la thermodynamique, et doivent être connues soit expérimentalement soit théoriquement (par la théorie de la physique statistique) afin de faire fonctionner la thermodynamique.

Remarquons qu'il est possible d'imposer à un corps donné une température (en le plaçant au contact d'un thermostat) ou une pression (en exerçant une action mécanique), mais pas une masse volumique ou autre chose. La masse volumique résulte de l'application de ces contraintes extérieures, et c'est pourquoi il doit exister une relation entre $v = 1/\rho$, t et p , qui est l'équation d'état susmentionnée¹.

I.2 Les transferts d'énergie et le premier principe

Le point de départ s'appuie sur deux théories :

1. Ceci définit en fait les corps dit thermoélastiques, et exclut l'étude des corps dont l'état interne dépend d'autres paramètres externes pouvant être imposé au corps, comme par exemple le champ magnétique ou électrique. Pour ces corps thermoélastiques, toutes les grandeurs intensives comme l'énergie interne massique, l'enthalpie massique, l'entropie massique, etc., sont données par la connaissance de deux grandeurs intensives seulement, p et T par exemple. Cela n'est pas évident du tout à priori, comme ne l'est pas le fait que des grandeurs comme l'énergie interne puissent être donné par la connaissance d'un nombre restreint de paramètres macroscopique : $u = u(T, p)$. C'est là le caractère "grandeur d'état" de l'énergie interne, postulé par le premier principe, sur lequel nous reviendrons.

- La théorie de la mécanique, initiée par Galilée dans sa forme moderne vers 1600 et mise en équation par Newton vers 1700, concerne l'évolution des corps sous l'action de forces macroscopiques. Elle définit les grandeurs énergie cinétique E_c , énergie potentielle d'une force E_p , et travail d'une force W . La conservation de l'énergie mécanique indique que

$$\Delta E_c + \Delta E_p = W. \quad (1)$$

L'énergie y est mesurée en joules, c'est-à-dire des $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

- La théorie de la calorimétrie prend naissance dans les travaux de Black, Watt, Laplace ou Lavoisier dans les années 1750 à 1800, et concerne les échanges de chaleur entre corps, à l'exclusion de tout phénomène mécanique. Elle introduit les capacités thermiques massiques à pression ou volume constant c_v et c_p , qui sont définies et mesurées par des expériences de calorimétrie pour lesquelles des relations comme

$$\sum_i m_i c_{p,i} (t_f - t_{0,i}) = 0 \quad (2)$$

sont valables. Une mesure des températures et des masses permet alors d'en déduire les c_p ou L_i , à condition de fixer une référence, par convention la valeur de c_p pour l'eau liquide. Cette théorie introduit également la grandeur énergie interne U , fonction d'état dépendant de l'état du corps, donc par exemple de T et de p , et définie et mesurée par des relations comme $\Delta U = mc_v(t_f - t_0)$. L'énergie y est mesurée en calories, unité indépendante des unités mécaniques.

Mais il est bien connu qu'il existe des situations qui relèvent des deux théories. Par exemple dans l'expérience de Joule, la chute d'une masse entraîne via des poulies la rotation de pâles immergées dans un fluide. L'énergie potentielle de pesanteur de la masse est transférée au fluide via un travail mécanique (l'arbre tournant) et est convertie en énergie interne du fluide. Il y a donc augmentation de l'énergie interne du fluide (mesurable par la mesure de la différence de températures : $\Delta U = mc_v \Delta t$), due à un travail reçu. Une mesure du travail en joule dans la théorie mécanique et de ΔU en calories dans la théorie calorimétrique permet de trouver la constante de conversion J entre ces deux unités, et de ne travailler plus qu'en joule. Il faut bien sur pour cela reconnaître le caractère équivalent de ces grandeurs, c'est-à-dire du fait que chaleur et énergie interne ont bien la nature d'une énergie, fait qui finit par s'imposer à la communauté avec justement l'expérience de Joule.

Ainsi la théorie de la thermodynamique permet l'étude couplée des phénomènes mécaniques et calorifiques. Les deux points précédents montrent que l'énergie d'un système peut être stockée sous deux formes : mécanique avec E_c et E_p , et interne au système avec U ; et que les transferts d'énergie entre corps peuvent également prendre deux formes : celle d'un travail W et celle d'un échange de chaleur Q . Les quatre grandeurs E_c , E_p , W et U sont définies et mesurables (mécaniquement pour les trois premières, via la connaissance de $U(t, p, n)$ pour l'énergie interne, dépendance obtenue théoriquement – physique statistique – ou expérimentalement lorsque la modélisation de l'expérience mène à des relations comme $\Delta U = C_v \Delta t$ ou $\Delta U = W$). Il reste à définir la quantité de chaleur Q (aussi nommé transfert thermique), par la relation, valable pour un système fermé :

$$Q \equiv \Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U - W. \quad (3)$$

Ceci garantit le principe de conservation de l'énergie totale d'un système isolé, et définit en fait Q pour que ce soit le cas. Dit autrement, Q est tout transfert d'énergie autre que par un travail, nécessaire à la conservation de l'énergie².

Nous avons donc le premier principe de la thermodynamique³,

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q, \quad (4)$$

et la définition (et façon de mesurer) de toutes les grandeurs y figurant. Précisons que E_c est l'énergie cinétique macroscopique du système (de son centre de masse ou des centres de masse des parties mobiles, des énergies de rotation également), que E_p est l'énergie potentielle d'interaction du système avec

2. Cette façon de définir Q se retrouve chez de nombreux auteurs, dont historiquement Max Born (cité par [7]), ou dans des ouvrages classiques comme ceux de Callen [1] ou de Diu [3, p. 64].

3. Il faut ajouter à cette équation le postulat, motivé par l'expérience, que U est une grandeur d'état, c'est-à-dire dont la valeur est fixée par la connaissance d'un nombre restreint de grandeurs macroscopiques : $U = U(t, p, N)$ par exemple. Il en résulte que la variation de U entre deux points fixés ne dépend pas du chemin suivi, mais uniquement de l'état du système en ces deux points.

des corps extérieurs, et que U est la somme des énergies de chaque constituant pris dans le référentiel de la particule de fluide locale, des énergies potentielle d'interaction entre les constituants du système (interactions interatomiques, intermoléculaires, de liaison électronique, nucléaire, mais aussi d'interaction qui peuvent être macroscopique comme par exemple l'énergie potentielle de charges évoluant dans un potentiel au sein du système ou énergie potentielle de gravitation entre Terre et Lune si le système est {Terre+Lune}) et des énergies de masse. Mécanique et calorimétrie sont unies par cette relation. Il devient alors possible de mesurer des transferts thermiques ou des élévations d'énergie interne, des capacités calorifiques, etc., dans des expériences de type calorimétriques modernes.

Plusieurs points laissent cependant à désirer :

- La température est définie par une échelle arbitraire, ne possédant pas de zéro fixé par la théorie, et la tabulation de toutes les grandeurs ($c_v(t)$, $u(t, p)$...) dépend de ce choix arbitraire.
- La connaissance de l'énergie interne U passe par des relations comme $du = c_v dt$ valables dans des conditions particulières à volume constant. Si l'on écrit par exemple $u(t, v)$, alors $du = c_v dt + l dv$ avec $l = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ un coefficient calorimétrique dont la valeur n'est pas évidente à obtenir.
- Le premier principe permet beaucoup de choses. Mais certaines questions restent en suspens, comme par exemple celle qui se pose à Carnot et aux ingénieurs des débuts de la révolution industrielle : quelle quantité maximale de travail mécanique est-il possible d'extraire d'une source de chaleur à une température donnée ? Ceci dépend-il de cette température ? Du fluide utilisé ? Des opérations effectuées ?

Ces trois problèmes vont être résolus par l'introduction de la température thermodynamique T , de l'entropie S et du second principe.

I.3 La température, l'entropie et le second principe

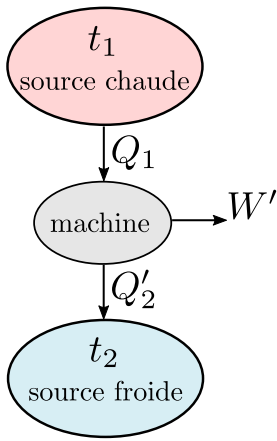
Nous présentons dans cette partie une démarche qui mène à la définition de la température thermodynamique et de l'entropie, et à la démonstration du second principe.

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 basse⁴.

4. Il ne s'agit là pas d'une simple analogie : on peut considérer que la température tout comme l'altitude sont des "tensions" intensives, associées chacune à une grandeur extensive qui transite entre les deux niveaux de tension : pour l'altitude cette grandeur transférée est la masse (multipliée par la pesanteur g), pour la température il s'agit de l'entropie. Voir [6, 4]. Nous ne nous attardons pas sur ce point de vue ici.



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 fournit par la machine. Il s'agit d'un moteur ditherme.

Imaginons avec Carnot une telle machine motrice réversible, en un sens bien précis définit 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 :

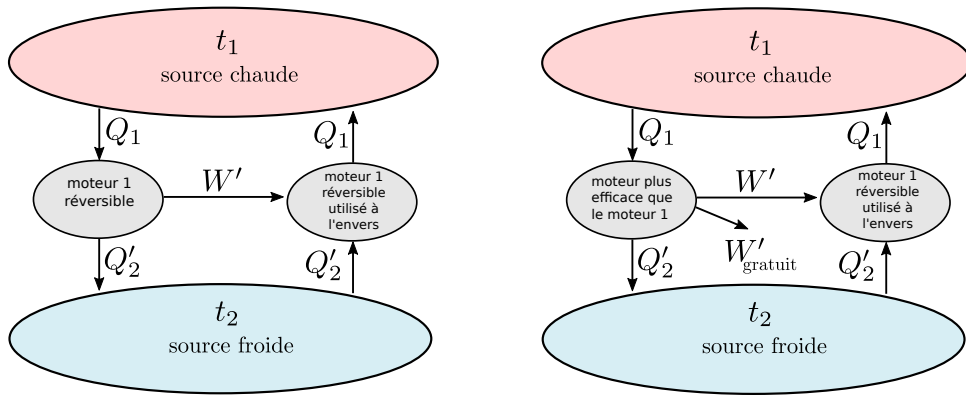
- Aucune machine thermique fonctionnant entre deux sources ne peut avoir un rendement supérieur à une machine réversible fonctionnant entre ces mêmes sources.
- Les machines réversibles fonctionnant entre ces deux sources ont toutes le même rendement, qui ainsi ne dépend que de la température des sources.

La démonstration de la propriété ci-dessus est simple. Prenons un moteur réversible, et couplons le à son homologue mais utilisé comme générateur (voir figure ci-dessous). Le transfert net d'énergie entre les sources chaudes et froides est alors nul : le moteur prélève Q_1 à la source chaude et donne Q'_2 à la froide, fournissant ainsi en passant un travail W' au générateur, qui s'en sert pour prendre une chaleur Q'_2 à la source froide et donner une chaleur Q_1 à la source chaude : tous les transferts nets sont bien nuls. Imaginons maintenant que nous gardons le générateur, mais remplaçons le moteur réversible par un moteur plus efficace. Alors ce moteur peut fournir un travail W au générateur, identique au précédent et suffisant pour que les transferts nets d'énergie entre les deux sources soient nuls, mais comme il est plus efficace nous pouvons en plus récupérer un travail supplémentaire, que nous pouvons exploiter comme bon nous semble, tout en ne changeant pas l'état des deux sources : nous avons fabriqué une machine à produire du travail gratuitement ! Ceci étant absurde (par violation de la conservation de l'énergie), c'est que le premier point de la propriété est correct.

Notons η_{rev} 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 :

$$\eta_{rev} = \eta_{rev}(t_1, t_2), \quad (5)$$

ce qui démontre complètement la propriété.



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

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}. \quad (6)$$

Notons $g(t_1, t_2) \equiv 1 - \eta_{\text{rev}}(t_1, t_2)$, 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 parallèles comme sur la figure ci-contre. 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

$$\eta_{\text{rev}}(t_1, t_0) = 1 - \frac{Q'_0}{Q_1} \quad \text{et} \quad \eta_{\text{rev}}(t_2, t_0) = 1 - \frac{Q'_0}{Q'_2}. \quad (7)$$

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

$$\frac{g(t_2, t_0)}{g(t_1, t_0)} = \frac{Q_1}{Q'_2}. \quad (8)$$

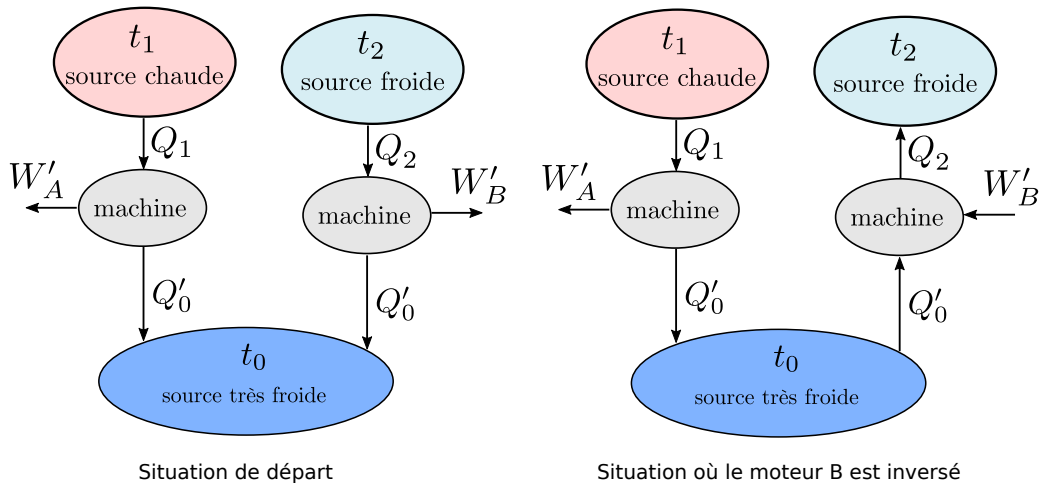
Imaginons maintenant que le moteur fonctionnant entre t_2 et t_0 soit pris en fonctionnement générateur. Comme il est réversible, il fonctionne avec les mêmes valeurs absolues pour Q_2 , Q'_0 et W'_B . L'ensemble annule donc contribution nette de la source 0, et peut être vu comme un moteur fonctionnant 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

$$g(t_1, t_2) = \frac{g(t_2, t_0)}{g(t_1, t_0)}. \quad (9)$$

En prenant pour t_0 une valeur minimale, et en notant $f(x) = g(x, 0)$, on a donc :

$$g(x, z) = \frac{f(x)}{f(z)}. \quad (10)$$

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 :

$$\eta_{\text{rev}}(t_1, t_2) = 1 - \frac{f(t_1)}{f(t_2)}. \quad (11)$$

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 (11) 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

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{définition de } T) \quad (12)$$

Il s'agit de la façon dont Kelvin a introduit la température thermodynamique en 1854⁵. Ainsi la relation (12) définit la grandeur température T à une constante multiplicative près, qui devient fixée par l'attribution d'une référence⁶.

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'eau⁷. La mesure de η_{rev} (par mesures de W' et Q_1) permet une mesure des rapports de température $T/T_0 = 1 - \eta_{\text{rev}}$, et donc de mesurer n'importe quelle température en faisant fonctionner une machine réversible entre une source à T_0 et une à T .

5. Nous verrons plus loin la relation $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ comme conséquence de tout ceci. Il est bien sûr possible de dérouler l'axiomatisation de la théorie thermodynamique autrement, en postulant l'existence de S et un second principe, puis en définissant $T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$. La relation $\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ en est alors une conséquence. Ce n'est pas le chemin que nous prenons ici.

6. Remarquons que dans le SI d'après 2019, cette relation peut servir à définir T , mais plus à la mesurer car il faut alors passer par une relation impliquant k_B , et donc sortir de la thermodynamique pure pour utiliser la physique statistique.

7. Ce choix permet bien sûr de retrouver une différence d'environ 100 K entre la glace fondante et l'eau en ébullition, et donc de faire en sorte que 1 K correspond (environ) à un degré de l'ancienne échelle centimétrique Celsius.

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 la dilatation du mercure ou de l'alcool dépend très peu de la température et car un gaz tend aux basses pression 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 , mais c'est une autre histoire). La loi des gaz parfaits aurait été $pV = nR e^T$ avec le choix logarithmique!⁸

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

$$1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (13)$$

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 :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0, \quad \text{égalité si réversible.} \quad (14)$$

(1854, Kelvin, pour l'étude des effets thermoélectriques).

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 résultats ici (voir [3] p. 555). 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 :

$$\boxed{\sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0, \quad \text{égalité si réversible.}} \quad (15)$$

Nous ne démontrons pas non plus cette relation et nous la voyons comme le prolongement naturel de celle pour deux sources⁹. 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 :

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0, \quad \text{égalité si réversible.}} \quad (16)$$

L'intégrale porte sur un cycle. T_{ext} est la température du milieu extérieur avec lequel se fait l'échange, l'analogie 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

8. Et notons bien qu'il faut, à un moment ou un autre, définir la grandeur *température* dans la théorie thermodynamique, qui contrairement à la pression ou à l'énergie n'est pas définie dans par une autre théorie. Que ceci soit par cette relation ou par une dérivée partielle d'une autre grandeur, le choix et de même nature.

9. La démonstration peut se faire en considérant N machines réversibles M_k fonctionnant chacune entre la source k et un réservoir à T_0 , puis en appliquant (14) à chaque M_k , et en constatant que le système total est une machine monotherme recevant donc de la source à T_0 une quantité de chaleur négative. Voir [3] p. 556.

Une alternative est d'aboutir directement à la version intégrale en découpant le cycle en des cycles de Carnot élémentaires, comme effectué dans [8].

non ambiguë car indépendante du chemin réversible menant à A , une *grandeur d'état*¹⁰. Notons la S . Clausius en 1865 lui donnera le nom d'entropie.

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

$$S_B - S_A \equiv \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (17)$$

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), ce que nous faisons pour le second principe dans la suite.

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 :

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} &\leq 0 \\ \Leftrightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} &\leq 0 \\ \Leftrightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_A - S_B &\leq 0 \\ \Leftrightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} &\leq S_B - S_A. \end{aligned} \quad (18)$$

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 :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c. \quad (19)$$

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

$$S_e \equiv \int_A^B \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}. \quad (20)$$

10. Si l'on n'est pas convaincu par l'argument mathématique de la différentielle exacte, on peut faire les choses de façon plus pédestre en constatant que si deux chemins C_1 et C_2 relient de façon réversible deux états A et B , alors $0 = \oint_{C_1+C_2} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{A,C_1}^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} - \int_{A,C_2}^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$, et donc $\int_{A,C_1}^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{A,C_2}^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$, c'est-à-dire que cette intégrale ne dépend pas du chemin réversible suivi entre A et B , etc...

On a donc $\delta S_e \equiv \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$. D'après l'inégalité de Clausius (relation 18), 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 :

$$S_c \equiv \Delta S - S_e, \quad (21)$$

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

Le fait que S est fonction d'état à 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 (voir [8]).

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 $\Delta S = S_e + S_c$.

I.4 La première identité et les relations entre coefficients calorimétriques

L'exposé qui précède sert de base au développement de toute la théorie thermodynamique. Une étape clé est la construction de la première identité thermodynamique, expression de la différentielle de U .

Considérons un système fermé, dans le cas particulier d'une évolution réversible entre deux états A et B infinitésimalement proches, avec un travail des forces pressantes uniquement (la démonstration est possible dans les autres cas, cf fiche sur la 1^{re} identité). On a $\delta W = -p_{\text{ext}}dV = -pdV$ ($p = p_{\text{ext}}$ car réversible), et $dS = \delta S_e + \delta S_c = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q}{T}$ ($\delta S_c = 0$ et $T = T_{\text{ext}}$ car réversible). Le premier principe donne donc $dU = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS$. Ensuite, on constate que ceci est valable entre les états A et B. Mais dU , dV et dS ne dépendent pas du chemin suivi entre ces deux états : ils valent toujours la même chose. T et p eux peuvent avoir varié de dT et dp , mais comme on garde une égalité à l'ordre 1, peu importe. On a donc, pour toute évolution entre A et B :

$$\boxed{dU = -pdV + TdS.} \quad (22)$$

Cette relation montre que l'énergie interne s'écrit comme fonction de V et de S seulement, et de n également s'il varie et par extensivité. Ceci confirme le fait que U est fonction d'état.

Cette relation est ensuite le point de départ des démonstrations des relations entre les différents coefficients calorimétriques. Nous ne rentrons pas dans les détails ici (voir entre autres [6]), mais retiendrons le résultat important suivant :

La donnée d'un seul coefficient calorimétrique (c_v par exemple), et de l'équation d'état $f(T, p, v) = 0$, permet d'en déduire l'expression de tous les autres coefficients.

Ceci est donc la réponse à notre second point "laissant à désirer" en fin de partie I.2.

II Références

La partie I.3 sur la construction historique du second principe s'inspire de l'exposé de Jaynes [5]. On trouve également ceci dans le livre de Diu et al., *Thermodynamique*, complément A [3]. La réalité historique des cheminements menant à la notion d'entropie est évidemment plus complexe, et la

trame exposée ici n'est que schématique et pédagogique. D'autre part, [8] montre l'équivalence de plusieurs formes différentes du second principe (énoncé de Carnot, Clausius, Kelvin, Prigorine, et principe d'évolution). Le livre de cours de Olivier Cleynen [2], disponible en ligne, contient des parties sur la construction de l'entropie et de la température.

Références

- [1] H. B. Callen. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. 1985.
- [2] O. Cleynen. Thermodynamique de l'ingénieur. Framabook, 2015.
- [3] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. Thermodynamique. Hermann, 2007.
- [4] R. Gamper. Second principe, aperçus nouveaux. Bull. Un. Phys., 462 :345–373, 1962.
- [5] E. T. Jaynes. The evolution of Carnot's principles. Ericksen & Smith, 1, January 1988.
- [6] A. Lallemand. Thermodynamique appliquée - Deuxième principe. Entropie. Techniques de l'Ingénieur, January 2016.
- [7] O. Pujol. Commentaires sur le terme "transfert thermique" en thermodynamique. Bull. Un. Phys., 1004 :695–701, May 2019.
- [8] F. Saint-Jalm. Le principe d'évolution. Bull. Un. Phys., 851 :225–249, February 2003.