

CHAPITRE 9

LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

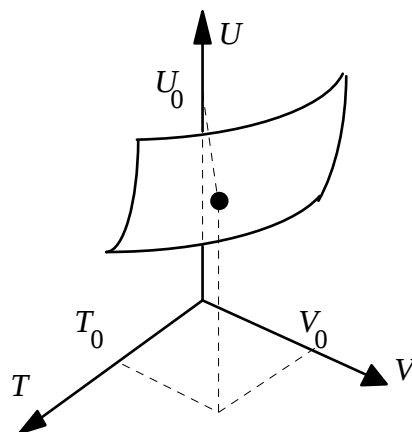
9.1. ENONCE DU PRINCIPE

9.1.1. Nécessité d'un principe d'évolution

Le premier principe de la Thermodynamique est un principe de *conservation* qui, comme tel, limite les états accessibles à un système thermodynamique en évolution : l'énergie interne U d'un système *isolé* reste *constante*.

Remarquons qu'on peut toujours ramener l'étude d'un système thermodynamique quelconque (Σ) à celle d'un système fermé $(\Sigma) \cup (E)$, en juxtaposant (Σ) au « reste de l'univers », ou plus justement à la partie (E) du reste de l'univers qui interagit effectivement avec (Σ) .

Ainsi, si l'état macroscopique d'un système thermodynamique simple est entièrement défini par les seules variables T et V , toute évolution d'un système isolé sera caractérisée par $U(T, V) = \text{constante}$; cette équation peut être considérée comme celle d'une certaine *surface* dans l'espace à trois dimensions T, V, U :

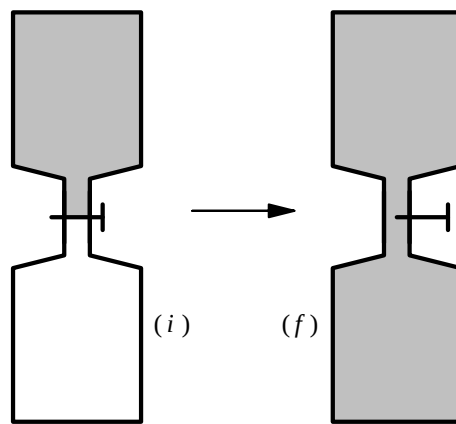


Ainsi, un système isolé thermodynamique qui évolue à partir d'un état initial $U(T_0, V_0) = U_0$ doit-il nécessairement atteindre un état final

(T_f, V_f) situé quelque part sur la surface d'équation $U(T_f, V_f) = U_0$. Or cette relation ne *définit* pas l'état final, mais la *limite* seulement.

Cependant, parmi l'ensemble de ces états de même énergie interne du système thermodynamique isolé (Σ), certains seront effectivement atteints et pas d'autres.

Par exemple, si on considère une opération de détente de type Joule Gay-Lussac (détente adiabatique dans le vide), le sens commun montre que le gaz finit par occuper tout le volume qui lui est offert :



Au contraire, on ne voit jamais de transformation au cours de laquelle, partant d'un état initial (f) , le gaz remonte spontanément vers la partie haute du récipient pour atteindre l'état final (i) , qu'il ne resterait plus qu'à figer en refermant le robinet... Ces deux états vérifient pourtant :

$$U_f = U_i$$

et le premier principe ne permet pas de faire la différence entre les deux évolutions, la transformation $(i) \rightarrow (f)$ (que nous qualifierons de *spontanée* ou *irréversible*) et la transformation $(f) \rightarrow (i)$, impossible spontanément.

Pour permettre de prévoir dans quel sens se fera l'évolution d'un système thermodynamique, il nous faut donc disposer d'un principe d'évolution ; ce sera le *second principe de la Thermodynamique*.

9.1.2. Forme du principe d'évolution

Le principe d'évolution devra au moins prévoir le sens d'évolution des transformations *irréversibles* dont l'expérience montre qu'elles se font dans un sens toujours prévisible ; le caractère réversible ou

non d'une transformation jouera donc un rôle essentiel dans l'énoncé de ce second principe.

Pour des raisons de similitude avec le premier principe et l'énergie interne U , nous chercherons s'il est possible d'énoncer le principe d'évolution en termes d'une *fonction d'état extensive* - comme l'est l'énergie interne.

Nous noterons S cette fonction d'évolution et, aussitôt que nous nous serons assurés de son unicité - comme toujours en Thermodynamique, à une constante additive arbitraire près - elle prendra le nom d'*entropie* d'un système thermodynamique.

La notion et le terme d'entropie sont dus au physicien allemand déjà cité **Rudolf Clausius**. Le terme entropie lui-même est formé à partir du grec $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\eta$, « cause d'évolution ». On peut comparer cette étymologie à celle du mot énergie, qui provient du grec $\epsilon\nu\epsilon\rho\gamma\omicron\varsigma$, « cause de travail ».

Au lieu d'être un principe de conservation, le second principe sera un principe d'évolution ; il nous faut donc déterminer si tout système thermodynamique peut être caractérisé par une fonction d'état extensive S telle que S *augmente* lors d'une évolution *irréversible* d'un système *isolé* - nous parlerons aussi de transformation spontanée.

Remarquons ici que le choix du sens de variation de S est arbitraire (on aurait aussi bien pu choisir une diminution), analogue à l'arbitraire qui associe des charges négatives aux électrons et positives aux noyaux, par exemple.

Nous retiendrons au moins les deux premières conditions qui seront conventionnellement imposées à la fonction entropie, à savoir l'*extensivité* de cette fonction d'état :

$$S_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$$

✓

et son *sens de variation* :

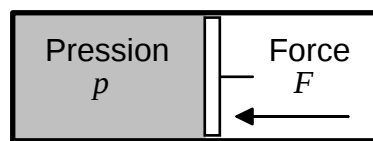
$$(\Sigma) \text{ isolé} \Rightarrow \Delta S_{\Sigma}^{\text{évolution spontanée}} > 0$$

✓

9.1.3. Transformations réversibles

Nous appelons *transformation réversible* une transformation dont on peut inverser le sens d'évolution, au moyen d'une modification infinitésimale des paramètres de contrainte.

Il s'agit donc nécessairement d'une suite continue d'états d'équilibre, comme dans le cas du déplacement d'un piston, de section S , enfermant un gaz de pression p , sous l'action d'une force F :



Le sens du déplacement est donné par le signe de $F - p S$; par conséquent, un changement infinitésimal du paramètre de contrainte F (ou de la « pression extérieure » $p_{ext} = F/S$) amènera un changement de sens de la transformation si on passe de $F_g = p S + \varepsilon$ (déplacement vers la gauche) à $F_d = p S - \varepsilon$ (déplacement vers la droite), où ε peut être aussi faible qu'on le voudra.

Sur l'exemple ci-dessus, on constate que la transformation est réversible si elle est infiniment voisine d'un état d'équilibre mécanique (c'est-à-dire, si $F \cong p S$ ou $p_{ext} \cong p$), mais aussi si tout frottement sec est négligeable ! En effet, une force de frottement sec (de norme f) dépendant du sens de déplacement, l'inversion du sens de la transformation imposerait de passer de $F_g = p S + f + \varepsilon$ (déplacement vers la gauche) à $F_d = p S - f - \varepsilon$ (déplacement vers la droite), donc à changer le paramètre de contrainte F de façon finie (au moins de $2 f$).

Finalement, nous nous souviendrons que :



Une transformation réversible est une suite continue d'états d'équilibre, sans frottements internes, telle qu'on peut inverser son sens d'évolution au moyen d'un changement imperceptible des contraintes qui lui sont imposées.

En particulier, les transformations réversibles forment un cas particulier des transformations *quasi-statiques*, formées d'une suite conti-

nue d'états de quasi-équilibre, parcourue à vitesse infinitésimale. Certaines (rares) transformations quasi-statiques sont irréversibles, en particulier si elles présentent des frottements internes.

Cependant, l'exemple ci-dessus ne doit pas faire illusion ; les causes éventuelles d'irréversibilité envisagées ici (le déséquilibre mécanique, ou l'existence de frottements ne s'annulant pas à basse vitesse) ne forment qu'un cas particulier ; une étude plus exhaustive des *causes d'irréversibilité* (et donc, pour un système isolé, des causes d'augmentation de l'entropie S) sera menée progressivement au cours de ce chapitre.

9.1.4. Entropie et transformations réversibles

Considérons une transformation réelle *spontanée* d'un système *isolé* Σ , menant d'un état initial (1) à un état final (2) ; le principe d'évolution, s'il existe, exige alors :

$$S_2 - S_1 > 0$$

Si cette transformation réelle est presque réversible, cela signifie qu'une modification infinitésimale (donc, ne changeant pas le caractère *isolé* de Σ) des paramètres de contrainte peut ramener le système de l'état (2) à un état (1'), infiniment voisin de (1), avec :

$$S_2 - S_{1'} < 0$$

Enfin, si la transformation, par passage à la limite, devient *réversible* et peut donc être effectuée indifféremment dans les deux sens, l'état (1') devient identique à (1) et on a alors nécessairement :

$$S_2 - S_1 = 0$$

ou, de façon plus générale :

$$\boxed{(\Sigma) \text{ isolé} \Rightarrow \Delta S_{\Sigma}^{\text{évolution réversible}} = 0}$$



Remarquons dès maintenant que les conditions que nous avons été jusqu'ici amenés à imposer à une éventuelle fonction entropie ne permettent pas de définir une fonction d'évolution de manière unique ; en effet, si S satisfait à ces conditions, $S' = S + a U$ aussi, pour toute constante a , puisque :

$$(\Sigma) \text{ isolé} \Rightarrow \Delta U_{\Sigma} = 0 \text{ et } \Delta S_{\Sigma} = \Delta S'_{\Sigma}$$

9.1.5. Température et pression thermodynamiques

Il peut paraître superflu de redéfinir ici la température et la pression, alors que ces grandeurs ont déjà été présentées en détail et abondamment utilisées dans les chapitres précédents.

Nous allons cependant procéder, au moins temporairement, à une *nouvelle définition*, au moins pour une *raison légale* puisque la température légale est la *température thermodynamique*, que nous noterons provisoirement T , et qui se définit à partir du second principe et de la fonction entropie S .

De même, on peut définir une *pression thermodynamique*, que nous noterons provisoirement P , et qui se définit aussi à partir de S .

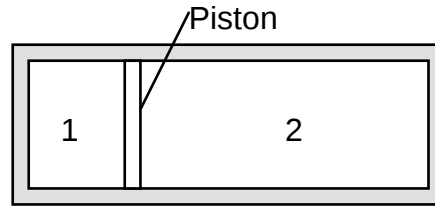
Nous montrerons bien sûr par la suite l'identité des grandeurs T et T (le symbole T désignant la température absolue, mesurée avec un thermomètre à gaz parfait) d'une part, et P et p d'autre part (p désignant la pression mécanique, moyenne stochastique de la force exercée sur une unité de section de paroi par les chocs des molécules du système thermodynamique).

L'intérêt essentiel de cette distinction provisoire est qu'elle permet de présenter sans ambiguïté la nécessité de compléter l'énoncé du second principe afin d'aboutir à une fonction entropie parfaitement univoque ; on a en effet vu que les principes posés jusqu'à présent :

- S est extensive ;
- S augmente pour une transformation spontanée d'un système isolé ;
- et donc S reste constante dans le cas limite d'une transformation réversible d'un système isolé,

ne suffisent pas à un choix univoque de la fonction d'évolution S .

Considérons pour cette définition le système thermodynamique élémentaire représenté ci-dessous, formé d'un cylindre séparé par un piston en deux parties (1) et (2) :



Chaque sous-ensemble (1) ou (2) du système contient un certain fluide, et le piston qui sépare le système en deux parties pourra, selon le cas, être :

- *mobile* (avec des transferts de *volume* et de *travail*, donc d'*énergie* entre les deux parties du système) ou *fixe* ;
- *diathermane* (avec des transferts *thermiques* donc d'*énergie*) ou *adiabatique* ;
- *non étanche* (avec transfert de matière donc d'*énergie*) - mais nous n'étudierons pas ce cas dans ce chapitre - ou *étanche* (sans transfert de matière).

Par contre, la paroi du cylindre est rigide et adiabatique ; ainsi le système thermodynamique $(\Sigma) = (1) \cup (2)$ formé de la juxtaposition des deux sous-ensembles (1) et (2) est *isolé*.

On peut écrire pour un tel système fermé les trois lois de conservation de la matière, du volume et de l'énergie interne (c'est-à-dire le premier principe de la Thermodynamique) :

$$n_1 + n_2 = n_{\Sigma} = cte \quad V_1 + V_2 = V_{\Sigma} = cte \quad U_1 + U_2 = U_{\Sigma} = cte$$

Pour le même système, si un principe d'évolution existe, il impose forcément :

$$dS_1 + dS_2 > 0$$

où l'inégalité « $>$ » sera remplacé par une égalité « $=$ » dans le cas d'une évolution réversible.

Choisissant alors pour variables d'état permettant de décrire les fonctions d'évolution S_1 et S_2 les *variables naturelles* que constituent ici le *volume* et l'*énergie interne* (dont on notera qu'elles sont toutes deux *extensives*), on pourra écrire :

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1$$

par exemple pour le système 1, ce qui constitue une définition de la *température thermodynamique* T et de la *pression thermodynamique* P d'un système thermodynamique quelconque, respectivement selon :

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \text{ ou } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}$$

✓

pour la température thermodynamique, et :

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

pour la pression thermodynamique, soit encore :

$$\boxed{P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S}$$

✓

Les mêmes relations définissant T et P pourront, si on préfère, être écrites sous la forme de l'*identité thermodynamique fondamentale* :

$$\boxed{dU = TdS - PdV \text{ ou encore } dS = \frac{dU + PdV}{T}}$$

✓

On remarquera bien la distinction entre la *fonction énergie interne* exprimée en fonction de ses variables naturelles extensives $U(S, V, n)$ et les expressions *pratiques* de la même grandeur physique, comme $U(V, T, n)$ ou $U(p, T, n)$ que nous avons été amenés à utiliser.

Enfin, compte tenu des lois de conservation, le second principe de la Thermodynamique, s'il existe, imposera :

$$dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 > 0$$

pour toute évolution spontanée du système $(\Sigma) = (1) \cup (2)$.

9.1.6. Identification de la température thermodynamique

L'identité thermodynamique fondamentale écrite dans le cas d'un piston *fixé* (volumes invariables, transferts thermiques seulement) montre que, pour une transformation spontanée :

$$dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

En particulier, le corps (1) recevra de l'énergie lors de ce transfert thermique si $dU_1 > 0$ donc si $T_1 < T_2$; on constate avec satisfaction que l'énergie passe spontanément du corps *le plus chaud* au corps *le plus froid* (au sens de la température thermodynamique T) ; de plus, les transferts thermiques cessent si $T_1 = T_2$.



TEMPERATURES NEGATIVES

Les conclusions présentées ci-dessus sont basées sur le passage de l'inégalité $dS_1/dU_1 > 0$ à l'inégalité $T_1 < T_2$; ce sont donc des conséquences du fait que $T_1 > 0$ et $T_2 > 0$, conditions que nous allons en général imposer à la température thermodynamique des systèmes usuels.

Il est cependant possible de décrire certains problèmes, notamment relevant de la physique quantique, au moyen de températures absolues négatives.

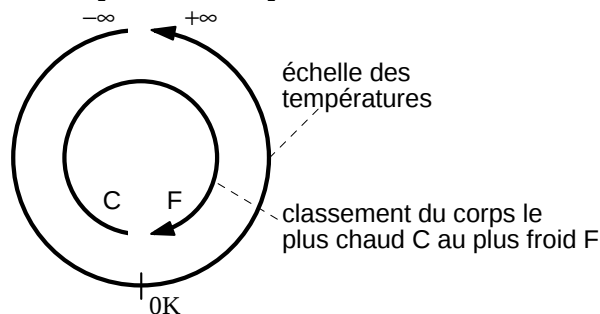
Admettant tout d'abord qu'il en aille ainsi, nous remarquons que deux températures négatives ne se comparent pas comme des températures positives ; lors du contact thermique entre les corps A et B vérifiant $T_A < 0 < T_B$, le transfert thermique spontané se fera de sorte que $dU_A + dU_B = 0$ et $dS_A + dS_B > 0$, soit encore de sorte que :

$$dU_A \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) = dU_A \left(\frac{T_B - T_A}{T_A T_B} \right) > 0$$

ce qui impose $dU_A < 0$. Le corps le plus froid est donc B . Il reçoit de l'énergie thermique par contact, alors que sa température est la plus haute, $T_B > T_A$. Un corps à température négative est *plus chaud* que n'importe quel corps à température positive.

Par contre, si les deux températures T_A et T_B sont négatives toutes les deux, l'ordre usuel de comparaison est maintenu ; le corps le plus chaud est celui dont la température négative est la plus proche de zéro.

Finalement, une échelle de température comprenant des valeurs négatives et positives classe les systèmes du plus froid au plus chaud comme ci-dessous :



Il serait manifestement plus simple de classer les corps en fonction de $1/T$ (puisque les corps les plus chauds correspondent à $1/T = -\infty$ et les plus froids à $1/T = +\infty$) ; c'est d'ailleurs ce que fait la Thermodynamique statistique en utilisant la variable réduite :

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{k_B T}$$

où k_B est la constante de Boltzmann ; cette grandeur thermométrique a pour dimension l'inverse de celle d'une énergie.

Un exemple élémentaire de système présentant des températures négatives sera exposé en 9.4., à propos de l'interprétation statistique du second principe de la Thermodynamique.

Dans le cas des systèmes thermodynamiques classiques, et donc pratiquement dans toute la suite, nous ne traiterons que des seules températures *positives*.

Finalement, T est bien *une échelle de température* (au sens du principe zéro de la Thermodynamique) et T reste donc constante lors d'une transformation *isotherme*, sous réserve de la nouvelle condition à imposer à une éventuelle fonction d'évolution S :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V > 0$$



Remarquons ainsi que, si S est une fonction d'évolution (répondant à tous les critères imposés jusqu'ici), et si $S' = S + a U$, alors S' ne correspondra à ce nouveau critère que pour certaines valeurs de a (par exemple, si $a > 0$). Ainsi, ce nouveau critère imposé à S *limite les choix possibles* de la fonction d'évolution, mais *ne fixe pas encore celle-ci* de manière unique.

Après avoir étudié de façon plus détaillée les diverses causes d'irréversibilité dans la section 9.2., nous présenterons au paragraphe 9.2.5. l'identification définitive de la température thermodynamique T et de la température du thermomètre à gaz parfait T . Comme le lecteur le vérifierait aisément, cet ordre de présentation n'est en toute rigueur pas indispensable ; il nous semble seulement plus aisé.

Nous choisirons donc de noter dès maintenant, et par raison de simplicité, avec le symbole unique T la valeur commune des températures thermodynamique et du thermomètre à gaz parfait ; nous ne réutiliserons une dernière fois la notation T que dans le paragraphe 9.2.5.

9.1.7. Identification de la pression thermodynamique

Considérant que l'irréversibilité des transformations est une propriété strictement *thermodynamique* (puisque les lois de la mécanique classique, par exemple, sont invariantes par changement du sens d'écoulement du temps), nous devons admettre que l'existence d'un principe d'évolution

est liée à la nouveauté apportée par la Thermodynamique, à savoir les *transferts thermiques*.

Ainsi, une transformation *réversible* d'un système *même non isolé*, mais *sans transferts thermiques* - c'est-à-dire, avec seulement des transferts de travail, ou encore *adiabatique* - devra se faire *sans variation d'entropie* :



Nous imposerons donc à l'entropie S de rester constante lors d'une évolution *adiabatique réversible*, ce terme étant à partir de maintenant synonyme d'*isentropique* :

$$\Delta S_{\Sigma}^{\text{adiabatique réversible}} = 0$$

Considérant alors l'identité thermodynamique fondamentale pour un système simple, dans le cas d'une transformation *adiabatique réversible* donc *isentropique*, on peut enfin écrire simultanément les deux expressions :

$$dU = -P dV = \delta W_{\text{rév}}$$

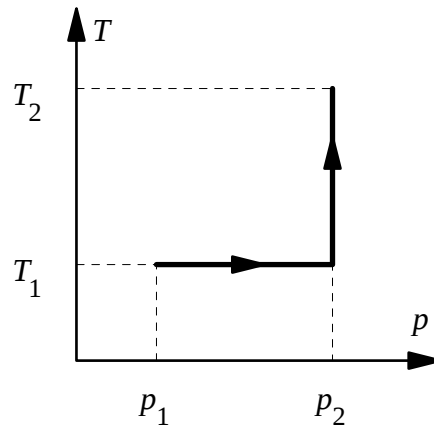
ce qui permet enfin d'identifier définitivement la pression thermodynamique P et la pression cinétique p ; nous n'utiliserons bien sûr dans la suite que la seule notation p .

9.1.8. Enoncé du second principe de la Thermodynamique

Nous apprendrons progressivement à calculer les variations d'entropie d'un système thermodynamique quelconque (Σ) selon le procédé suivant : pour calculer $S_2 - S_1$, il faudra inventer n'importe quelle évolution réversible menant de (1) à (2), et on pourra alors calculer :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \text{ et } S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

Il est toujours possible de déterminer au moins un chemin réversible de ce type ; en effet, comme la transformation *réversible* (1) $\rightarrow$ (2) n'a pas besoin de maintenir le système *isolé*, un opérateur pourra simplement faire varier successivement les diverses variables qui définissent l'état thermodynamique de (Σ), comme sur le schéma ci-dessous :



Par exemple, dans le cas d'un fluide, caractérisé par les variables p et T , $S_2(p_2, T_2) - S_1(p_1, T_1)$ peut s'évaluer au cours de la succession d'une transformation *isotherme réversible* (à la température T_1) et d'une transformation *isobare réversible* (à la pression p_2).

Remarquons d'abord qu'un chemin réversible différent - par exemple, d'abord l'isobare puis l'isotherme, ou encore toute autre courbe du plan (p, T) - conduit à une expression intégrale différente, mais en fin de compte à la même valeur de $S_2 - S_1$, si S est bien une fonction d'état.

Dans le cadre de l'exposé formel adopté ici, le fait que S soit une fonction d'état est une *position de principe axiomatique* ; elle n'est cependant justifiée dans le cas des systèmes *réels* que parce que les différentes intégrales de $\delta Q/T$, sur des chemins réversibles variés, *coïncident effectivement*.

On peut donc considérer que le second principe de la Thermodynamique est validé expérimentalement par le fait que les bilans de la grandeur $Q_{\text{rév}}/T$ ne dépendent pas du chemin suivi, ou encore que les bilans de $Q_{\text{rév}}/T$ sur un *cycle de transformations* sont *nuls*.

Historiquement, c'est l'étude de tels bilans de $Q_{\text{rév}}/T$ qui amena aux premiers énoncés du second principe.

Finalement, nous admettrons l'énoncé général du *second principe de la Thermodynamique*, récapitulé ci-après :

- Tout système thermodynamique est caractérisé par une *fonction d'état extensive*, nommée entropie S , fonction de l'énergie interne U , de la



quantité de matière n et des différentes variables extensives X_k qui caractérisent le système :

$$S = S(n, U, X_k)$$

- L'entropie S est une fonction croissante de l'énergie interne U , si les autres variables extensives sont fixées :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{n, X_k} > 0$$

- Lors d'une transformation *spontanée* d'un système *isolé*, l'entropie de ce système *augmente* ; elle reste *constante* dans le cas particulier d'une transformation *réversible* de ce système isolé :

$$\Delta S_{\text{isolé}}^{\text{irréversible}} > 0 \text{ donc } \Delta S_{\text{isolé}}^{\text{réversible}} = 0$$

- Lors d'une transformation *adiabatique réversible* d'un système *quelconque* (isolé ou non), l'entropie de ce système reste *constante* :

$$\Delta S_{\text{adiabatique}}^{\text{réversible}} = 0$$



Évidemment, l'entropie d'un système thermodynamique *non isolé* (et n'évoluant pas de façon adiabatique réversible) peut varier dans n'importe quel sens (augmentation ou diminution), en particulier en fonction des contraintes que l'opérateur imposera à ce système. On se méfiera donc beaucoup des énoncés « réducteurs » du second principe, du genre « S augmente toujours », que l'on rencontre parfois dans la littérature pseudo-scientifique, et qui sont bien sûr faux en général.

On en déduit immédiatement la forme généralisée à tous les systèmes de l'identité thermodynamique fondamentale :



$$dU = TdS + \sum_k Y_k dX_k = TdS + \delta W_{\text{rév}}$$

montrant que les variables naturelles de l'énergie interne U sont extensives : quantité de matière n , entropie S , et les variables extensives X_k :

$$U(S, X_k, n)$$

où les variables intensives Y_k et les variables extensives X_k sont *couplées*, comme $-p$ est couplée à V dans $\delta W_{\text{rév}} = -p dV$.

9.2. IRREVERSIBILITE

9.2.1. Causes mécaniques d'irréversibilité

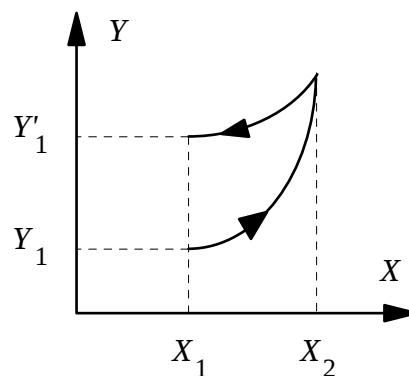
Certaines causes mécaniques d'irréversibilité ont déjà été présentées plus haut :

Les systèmes subissant des *frottements secs* (frottements ne s'annulant pas à basse vitesse) évoluent de façon irréversible. ✓

De façon plus générale, une transformation *mécaniquement irréversible* est caractérisée par le fait que, si un opérateur essaye de modifier le sens de la transformation en changeant les contraintes imposées au système, il *ne revient pas exactement en arrière*. Ainsi, notant x le paramètre de contrainte manié par l'opérateur, le passage quasi-statique de x_1 à x_2 puis le retour à x_1 ne *ramène pas nécessairement* le système dans l'état initial, alors même que x a repris sa valeur initiale x_1 . On reconnaît là une propriété des *systèmes à hystérésis*, c'est-à-dire des systèmes dont l'état présent dépend de leur histoire antérieure :

Les évolutions, même quasi-statiques, des systèmes à hystérésis sont en général irréversibles. ✓

Choisissons, pour illustrer cette situation, le cas simple où les transferts de travail du système thermodynamique (Σ) avec l'extérieur sont caractérisés par $\delta W_{\text{quasi-statique}} = Y dX$, mais avec une relation $Y(X)$ présentant un hystérésis. Sur le schéma ci-après, le passage de X de la valeur X_1 à X_2 puis à X_1 ne ramène pas Y_1 à son état initial mais à la valeur Y'_1 . Une transformation de ce type est en général irréversible.



9.2.2. Causes thermiques d'irréversibilité

Le principe zéro de la Thermodynamique affirme qu'un transfert thermique se fait toujours du corps le plus chaud vers le corps le plus froid ; il s'agit manifestement d'une situation irréversible.

On ne peut donc envisager de transformation réversible que si l'écart de température entre le corps chaud (température T_c) et le corps froid (température T_f) est faible : $\delta T = T_c - T_f \rightarrow 0$; dans ce cas, la vitesse des transferts thermiques décroîtra manifestement mais le sens de la transformation pourra être inversé en changeant simplement le signe de δT . Finalement, nous retiendrons :

✓ Un transfert thermique réversible ne peut se faire qu'entre deux systèmes à la même température.

9.2.3. Thermostat

Nous appellerons *thermostat* un système thermodynamique de grande extension spatiale, c'est-à-dire par exemple dont la masse est très supérieure à celle de tous les autres systèmes avec lesquels se font les transferts thermiques.

Le vocabulaire *thermostat* est synonyme de *source de chaleur* ou de *réservoir de chaleur*.

Considérons le cas d'un système thermodynamique (Σ), de température initiale T_i , mis en contact avec un thermostat (Σ_0), de température initiale T_{0i} . Pour simplifier cette étude, nous considérerons que les seules variables régissant (Σ) et (Σ_0) sont leurs températures.

A partir de la mise en contact thermique de (Σ) et de (Σ_0), les températures de ces deux systèmes évoluent. A un instant quelconque de cette évolution, on pourra noter ces températures T' et T'_0 . En notant C et C_0 les capacités thermiques de (Σ) et (Σ_0), les transferts thermiques de (Σ) et (Σ_0) seront notés :

$$dU_{\Sigma} = \delta Q_{\Sigma} = C dT' \quad \text{et} \quad dU_{\Sigma_0} = \delta Q_{\Sigma_0} = C_0 dT'_0$$

en l'absence de tout transfert de travail.

Le fait que (Σ_0) soit un *thermostat*, de grande extension, impose que toutes les grandeurs *extensives* définies pour (Σ_0) sont de valeur beaucoup plus grande que (Σ) ; en particulier, on pourra noter que :

$$C_0 \gg C$$

Enfin, si on suppose qu'il n'y a pas d'autres transferts d'énergie que les transferts thermiques entre (Σ) et (Σ_0) , l'ensemble $(\Sigma) \cup (\Sigma_0)$ est isolé et :

$$dU_{\Sigma} + dU_{\Sigma_0} = 0 \Rightarrow C dT' + C_0 dT'_0 = 0$$

ou encore, au cours d'une transformation où C et C_0 restent constants :

$$C(T_f - T_i) + C_0(T_{0f} - T_{0i}) = 0$$

où T_f et T_{0f} sont les températures finales de (Σ) et (Σ_0) .

De plus, le transfert thermique ne cessera que lorsque sa cause, c'est-à-dire la différence de température, aura disparu ; on peut donc affirmer que $T_f = T_{0f}$, ce qui mène à :

$$T_f = \frac{CT_i + C_0T_{0i}}{C + C_0} = T_{0i} \frac{1 + \frac{CT_i}{C_0T_{0i}}}{1 + \frac{C}{C_0}} \cong T_{0i}$$

à l'ordre le plus bas en C/C_0 . Nous retiendrons, de façon plus générale :

Lors de tout transfert thermique d'un thermostat avec un autre système thermodynamique, la température du thermostat ne varie pas. ✓

L'identité thermodynamique fondamentale peut alors s'appliquer au thermostat, en imaginant une transformation réversible menant lentement de l'état initial à l'état final :

$$dS_{\Sigma_0} = \frac{\delta Q_{rév}}{T'_0} = \frac{dU_{\Sigma_0}}{T'_0} = C_0 \frac{dT'_0}{T'_0} \Rightarrow \Delta S_{\Sigma_0} = C_0 \ln \frac{T_{0f}}{T_{0i}}$$

qu'on développera au premier ordre sous la forme :

$$\Delta S_{\Sigma_0} = C_0 \ln \frac{1 + \frac{CT_i}{C_0T_{0i}}}{1 + \frac{C}{C_0}} \cong C_0 \left(\frac{CT_i}{C_0T_{0i}} - \frac{C}{C_0} \right)$$

ou, après développement au premier ordre non nul :

$$\Delta S_{\Sigma_0} \cong C \left(\frac{T_i}{T_{0i}} - 1 \right) = \frac{C(T_i - T_{0i})}{T_{0i}} \cong \frac{C_0(T_{0f} - T_{0i})}{T_0}$$

qu'on notera sous la forme :

$$\Delta S_{\Sigma_0} \cong \frac{\Delta U_{\Sigma_0}}{T_0}$$

comme si la transformation était réversible. Nous retiendrons :



Lors de tout transfert thermique d'un thermostat avec un autre système thermodynamique, l'entropie du thermostat varie comme si la transformation était réversible, qu'elle le soit effectivement ou pas :

$$dS_{\text{thermostat}} = \frac{\delta Q_{\text{thermostat}}}{T_{\text{thermostat}}}$$

9.2.4. Entropie transférée, entropie créée

Imaginons un système thermodynamique (Σ) quelconque, subissant une évolution infinitésimale arbitraire, menant d'un état initial de température T à un état final de température $T + \Delta T$.

Les transferts thermiques de (Σ) avec le reste de l'univers peuvent être décrits comme des transferts avec un thermostat de température $T + \Delta T$, de façon à imposer à (Σ) l'évolution qu'on lui connaît.

Au cours de cette évolution, on peut écrire le second principe de la Thermodynamique sous la forme :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{thermostat}} + \Delta S_{\Sigma} > 0$$

puisque'il s'agit d'une transformation spontanée (irréversible) d'un système isolé. On pourra encore écrire :

$$\Delta S_{\Sigma} + \frac{\Delta U_{\text{thermostat}}}{T + \Delta T} = \Delta S_{\Sigma} + \frac{Q_{\text{thermostat}}}{T + \Delta T} > 0$$

mais, les transferts thermiques de (Σ) se faisant, par définition, avec le seul thermostat, on a aussi :

$$\Delta U_{\text{univers}} = Q_{\text{thermostat}} + Q_{\Sigma} = 0$$

donc également :

$$\Delta S_{\Sigma} - \frac{Q_{\Sigma}}{T + \Delta T} > 0$$

et enfin, en envisageant une transformation infinitésimale, on notera :

$$dS > \delta S_{\text{transférée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{thermostat}}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}}$$



où on choisira plutôt, dans la suite, le vocabulaire « source » pour désigner la source des transferts thermiques reçus (algébriquement) par le système étudié.

Bien sûr, l'inégalité stricte ci-dessus devient une égalité dans le seul cas des transformations réversibles :

$$dS_{\text{réversible}} = \delta S_{\text{transférée}} = \frac{\delta Q_{\text{réversible}}}{T_{\text{source}}} = \frac{\delta Q_{\text{réversible}}}{T_{\text{système}}}$$



puisque la réversibilité thermique impose $T_{\text{source}} = T_{\text{système}}$.

On notera aussi, en se référant au vocabulaire du chapitre 1, paragraphe 1.5., que l'entropie *n'est pas* une *grandeur conservée* ; on notera donc encore :



$$\Delta S = S_{\text{transférée}} + S_{\text{créée}} \quad \text{où} \quad \begin{cases} S_{\text{transférée}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \\ S_{\text{créée}} \geq 0 \quad (\text{égalité si réversible}) \end{cases}$$



Comme les notations ci-dessus le rappellent ($\delta S_{\text{transférée}}$ ou $S_{\text{transférée}}$, $\delta S_{\text{créée}}$ ou $S_{\text{créée}}$), ces grandeurs « partielles » ne sont pas des fonctions d'état ; seule la variation « totale » ΔS d'entropie du système est une fonction d'état.

La transformation la plus générale d'un système thermodynamique quelconque ne se fait évidemment pas réellement par contact avec des thermostats successifs. Nous n'avons utilisé cette fiction que pour évaluer la variation d'entropie de (Σ) ; le résultat obtenu pour ΔS ne dépend pas de la méthode de calcul choisie, mais seulement des états initial et final de (Σ) ; d'ailleurs, on constate bien que l'inégalité intégrale ci-dessus ne dépend que du système (Σ), et pas du reste de l'univers.

L'expression de ΔS ci-dessus est connue sous le nom d'*inégalité de Clausius* lorsqu'elle est notée sous la forme :

$$\Delta S \geq \int_{\text{transformation}} \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \quad (\text{égalité si réversible})$$

Enfin, dans le cas particulier des transformations *cycliques*, l'état initial est l'identique de l'état final et on peut donc écrire $\Delta S = 0$, soit :

$$\oint_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \leq 0 \quad (\text{égalité si réversible})$$

9.2.5. Identification définitive de la température thermodynamique

Nous noterons à nouveau provisoirement T la température thermodynamique, dans le but d'établir enfin son identité complète avec la température T du système, mesurée au moyen d'un thermomètre à gaz parfait. Cette identification se fera par comparaison des propriétés d'un cycle de Carnot d'un gaz parfait (Σ), étudié au sens du chapitre 8 (transferts

thermiques et énergétiques, exprimés en termes de température T), et d'autre part étudié au sens du second principe de la Thermodynamique (transferts d'entropie, exprimés en termes de température T).

Nous avons, au chapitre précédent, défini un *cycle de Carnot* comme une transformation *cyclique réversible ditherme*.

La transformation ne se faisant que par contact avec deux thermostats, l'un (appelé *source chaude*) à la température T_c (ou T_c , selon l'échelle utilisée) et l'autre (*source froide*) à la température $T_f < T_c$ (ou, si on choisit l'échelle thermométrique thermodynamique, $T_f < T_c$), un cycle de Carnot sera formé :

- de transformations réversibles par contact avec les thermostats T_c et T_f , au cours desquelles la température T du système est nécessairement constamment égale à celle du thermostat (condition de réversibilité thermique) ;
- de transformations adiabatiques réversibles, donc isentropiques.

On pourra donc écrire l'inégalité de Clausius, qui devient ici une égalité (pour cause de réversibilité) :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = \int_{\text{isotherme } T_c} \frac{\delta Q}{T_c} + \int_{\text{isotherme } T_f} \frac{\delta Q}{T_f}$$

soit encore :

$$0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$$

Comme il s'agit d'un gaz parfait, on peut aussi exprimer les transferts thermiques par application du seul premier principe de la Thermodynamique ; ceci a été fait en 8.4.2. au chapitre précédent (les indices 1 et 2 correspondant respectivement à c et f ici), amenant à la relation :

$$\frac{Q_f}{T_f} = -\frac{Q_c}{T_c}$$

établie bien sûr en fonction de la température du gaz parfait T .

On pourra finalement identifier les températures T_c et T_f à leurs correspondants T_c et T_f du fait que :

$$\frac{T_c}{T_f} = -\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{T_c}{T_f}$$

où le choix des sources chaude et froide est totalement arbitraire. Finalement, pour deux états thermiques quelconques (1) et (2), on aura de même :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

et les échelles de température thermodynamique T et du gaz parfait T coïncident sous la seule réserve d'un choix commun d'origine. Cette origine commune est la température du *point triple de l'eau* (équilibre des trois phases solide, liquide et vapeur de l'eau), à 273,16K.

Notons que le raisonnement ci-dessus, qui identifie les températures T et T , n'est en toute rigueur valable que pour un gaz parfait ; cette limitation n'est en fait pas restrictive. Supposons en effet qu'on veuille vérifier l'identité des températures T_A et T_A d'un corps quelconque A . On peut imaginer mettre ce corps A en équilibre thermique avec le gaz parfait α d'un thermomètre ; on aura alors, par définition de l'équilibre thermique, $T_A = T_{GP,\alpha}$ (car T est une grandeur thermométrique) et $T_A = T_{GP,\alpha}$ (car T est aussi une grandeur thermométrique). D'autre part, on a montré plus haut que $T_{GP,\alpha}$ est identique à $T_{GP,\alpha}$, ce qui achève d'établir l'identité cherchée.

En France, c'est la définition *thermodynamique* T de la température qui sert de base à la température légale ; la température T des thermomètres à gaz parfait n'est qu'une *échelle pratique*. Cependant, l'identité des deux échelles est bien sûr complète.

9.3. CALCULS D'ENTROPIE

9.3.1. Principe du calcul

Nous venons de voir que la variation d'entropie d'un système au cours d'une transformation d'un état 1 vers un état 2 était donnée par :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_{\text{transférée } 1-2} + S_{\text{créée } 1-2}$$

Le calcul de cette variation nécessite a priori le calcul de chacun de ces deux termes. Pour l'entropie transférée, nous avons en général deux contributions :

- $S_{\text{transférée}}^Q$ due à un transfert thermique entre le système étudié et l'extérieur ;
- $S_{\text{transférée}}^m$ due à un transfert de masse.

Dans toute la suite, nous considérerons uniquement des systèmes fermés, c'est-à-dire ne transférant pas de masse avec l'extérieur. Nous aurons donc :

$$S_{\text{transférée}}^Q = S_{\text{transférée}}$$

et nous ne préciserons plus l'exposant Q dans les notations utilisées. Pour de plus amples informations sur $S_{\text{transférée}}^m$, on pourra se reporter à la lecture proposée à la fin du paragraphe 9.3.2.

Par définition :

$$S_{\text{transférée } 1-2} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}}$$



où T_{source} est la température de la source extérieure avec laquelle le système effectue un transfert thermique. Le calcul de cette expression ne pose en général pas de difficultés majeures, mais prenons garde à quelques points. Le transfert thermique δQ a une expression qui dépend de la nature de la transformation que subit le système, c'est-à-dire des contraintes imposées à celui-ci. De plus $S_{\text{transférée}}$ dépend de la température de la source extérieure. En particulier, si la source extérieure est un thermostat, alors T_{source} est une constante et $S_{\text{transférée } 1-2} = \frac{Q_{1-2}}{T_{\text{source}}}$.

Quoi qu'il arrive, nous retiendrons :

Si la transformation est *adiabatique* alors $S_{\text{transférée } 1-2} = 0$.



Cette réflexion sur l'entropie transférée va nous paraître tout à fait inutile lorsque nous aurons dit que :

Le terme $S_{\text{créée}}$ ne se calcule pas directement.



Nous avons l'impression d'être dans une impasse... Mais n'oublions pas la totalité des informations que nous apporte le second principe de la Thermodynamique.

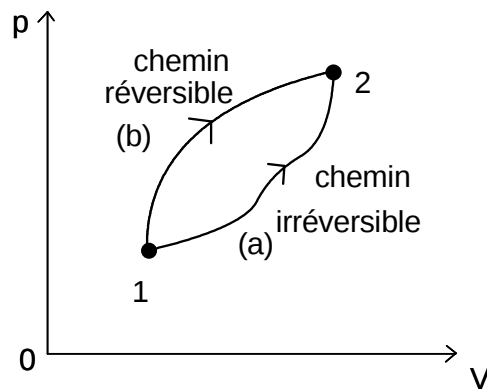
Tout d'abord $S_{\text{créée}} = 0$ lorsque la transformation est *réversible*. Cela nous amène à une première catégorie de transformations importantes :



Une transformation *adiabatique réversible* est *isentropique*, $\Delta S = 0$.

A ce stade, nous pourrions penser que seules les variations d'entropie des transformations réversibles sont calculables. Cela est vrai et faux à la fois... Nous allons nous servir du fait que l'entropie est une fonction d'état et que par conséquent son calcul ne dépend pas du chemin suivi lors de la transformation mais uniquement de l'*état initial* et de l'*état final*.

Lorsque le système subira une transformation irréversible, on imaginera une transformation empruntant un chemin réversible allant du même état initial au même état final :



Réversible signifie *mécaniquement* mais aussi *thermiquement* réversible. En particulier, à chaque instant de la transformation, la température de la source avec laquelle s'effectue le transfert thermique $Q_{\text{imaginé}}$ doit être égale à la température du système. Nous avons donc à tout moment : $T = T_{\text{source}}$; c'est pourquoi la variation d'entropie peut donc se calculer sur le chemin (b) par la relation :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_{\text{transférée 1-2 (b)}} + 0 = \int_{1(b) \text{ rév}}^2 \frac{\delta Q_{\text{imaginé}}}{T}$$



Il sera fondamental dans les calculs de faire abstraction totale de la nature du transfert thermique du chemin (a) car celui du chemin (b) n'a rien à voir avec le premier. Le meilleur exemple que nous puissions donner est celui

d'une transformation *adiabatique irréversible*. En effet $\Delta S = S_{\text{créée (a)}} > 0$. Si l'on imagine une transformation réversible, alors :

$$\Delta S = S_{\text{transférée 1-2 (b)}} = \int_{1(b)\text{rév}}^2 \frac{\delta Q_{\text{imaginé}}}{T} > 0$$

ce qui impose un transfert thermique non nul au profit du système. En fait c'est de la différence entre les deux mécanismes de transfert thermique que viendra la possibilité de calculer l'entropie créée au cours d'une transformation, car :

$$S_2 - S_1 = \int_{1(b)\text{rév}}^2 \frac{\delta Q_{\text{imaginé}}}{T} = \int_{1(a)\text{irrév}}^2 \frac{\delta Q_{\text{réel}}}{T_{\text{source}}} + S_{\text{créée 1-2 (a) irrév}}$$

d'où :

$$S_{\text{créée 1-2 (a) irrév}} = \int_{1(b)\text{rév}}^2 \frac{\delta Q_{\text{imaginé}}}{T} - \int_{1(a)\text{irrév}}^2 \frac{\delta Q_{\text{réel}}}{T_{\text{source}}}$$



Pour simplifier les notations, nous n'écrirons plus, par la suite, l'indice « imaginé ».

9.3.2. Cas des gaz parfaits

Le premier principe de la Thermodynamique, pour un système gazeux de n moles sans variation d'énergie autre que celle de l'énergie interne s'écrit : $dU = \delta W + \delta Q$. Imaginons que ce système subisse une transformation réversible, alors $\delta W = -p dV$ et comme $dU = C_V dT$ nous avons $\delta Q = C_V dT + p dV$ et par conséquent :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

en utilisant la loi des gaz parfaits $pV = nRT$. L'intégration est immédiate et nous obtenons :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_{V,mol} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

L'entropie molaire du système dans l'état 2 s'écrit donc :

$$s_{2,mol} = s_{1,mol} + c_{V,mol} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Nous aurions pu tout aussi bien raisonner sur l'enthalpie pour calculer cette variation d'entropie, en effet pour un gaz parfait

$dH = C_p dT = dU + d(pV)$ ce qui conduit rapidement à $\delta Q = C_p dT - Vdp$ d'où :

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}$$

L'entropie molaire du système dans l'état 2 s'écrit aussi :

$$s_{2,mol} = s_{1,mol} + c_{p,mol} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Remarquons ici, en relisant ces diverses expressions de l'entropie molaire, que s_{mol} se mesure dans l'unité de $c_{p,mol}$, c'est-à-dire en *joule par kelvin et par mole* ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

De même, l'entropie S se mesure dans l'unité d'un quotient *énergie/température* comme les capacités thermiques, c'est-à-dire en *joule par kelvin* ($J.K^{-1}$).

Les deux expressions de s_{mol} établies ci-dessus sont équivalentes car d'après la loi de Mayer $c_{p,mol} = c_{v,mol} + R$. Il suffit de montrer que :

$$R \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{p_2}{p_1} \right) = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

mais cette égalité conduit à $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$ qui n'est rien d'autre que la loi des gaz parfaits appliquée en 1 et 2.

Si nous imaginons une transformation adiabatique et réversible entre 1 et 2, alors $s_{2,mol} = s_{1,mol}$. Cela nous permet de retrouver la loi de Laplace en écrivant que :

$$c_{p,mol} \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

ce qui est équivalent à :

$$\gamma \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{ou} \quad T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma p_1^{1-\gamma}$$



Nous avons vu qu'une transformation adiabatique et réversible était isentropique puisqu'alors $\Delta S = 0$. Il faut faire très attention à ne pas retourner cette proposition. En effet, si l'on prend l'exemple de toute transformation cyclique, puisqu'état initial et état final se confondent, $\Delta S = 0$. La *transformation cyclique* peut être irréversible, cela signifie que

l'entropie créée est totalement compensée par l'entropie due aux transferts thermiques : $S_{\text{créée}} = - S_{\text{transférée}}$.

De la même façon tout corps qui est le lieu d'une *inhomogénéité de température permanente* ne voit pas son entropie varier, bien qu'il se produise un transfert thermique irréversible des zones chaudes vers les zones froides. *C'est par les transferts thermiques que l'entropie créée est compensée.*

Au vu du second principe et de l'exemple du gaz parfait, seules les variations d'entropie nous paraissent calculables. L'entropie ne paraît donc définie qu'à une constante près. Pourtant grâce à ce que l'on appelle le troisième principe de la Thermodynamique énoncé par Nernst (cf. 9.4.4.), il est possible de définir pour un corps son entropie « absolue ». En effet ce principe dit que : *l'entropie de tout corps tend vers zéro lorsque la température tend vers 0K*. Ainsi, on peut définir sans équivoque l'entropie S de n moles d'un corps ayant une masse m , mais aussi son entropie molaire $s_{\text{mol}} = S/n$ ou encore son entropie massique $s = S/m$. Si un système subit, lors d'une transformation, le transfert de la masse $m_{\text{transférée}}$, alors l'expression de l'entropie transférée sera :

$$S_{\text{transférée}}^m = m_{\text{transférée}} s$$

Revenons sur le troisième principe. Le lecteur attentif, qui ferait tendre la température T_1 vers 0K dans l'expression de l'entropie du gaz parfait, aurait la mauvaise surprise de voir l'expression de $s_{2,\text{mol}}$ non définie ! La formule démontrée en 9.3.2. n'est pas adaptée au calcul car vers 0K la quasi-totalité des corps sont à l'état solide. De plus, autant à température élevée il est raisonnable de considérer les capacités thermiques comme peu dépendantes de la température, autant vers 0K elles évoluent rapidement selon une loi $c = a T^3 + b T$ (souvenons-nous que pour un solide nous avons considéré que $c_V \cong c_p$). Par conséquent, en imaginant une transformation réversible, nous aurons :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = (a T^2 + b) dT$$

ce qui donne l'entropie $S = \int a T^3 + b T$ en totale cohérence avec le troisième principe.

9.3.3. Exemples

Considérons une mole de gaz parfait à la température T_1 contenue dans un volume V indilatable. Ce système est mis en contact thermique avec un thermostat à la température T_2 . La transformation subie par le gaz est irréversible puisque la température de la source de chaleur est différente de la sienne. Le gaz sera à l'équilibre lorsque sa température vaudra T_2 . Nous avons :

$$\Delta S = S_{\text{transférée } 1-2 \text{ irrév}} + S_{\text{créée } 1-2 \text{ irrév}}$$

avec aussi :

$$S_{\text{transférée } 1-2 \text{ irrév}} = \int_{1 \text{ irrév}}^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}}$$

ce qui donne :

$$S_{\text{transférée 1-2 irrév}} = \frac{1}{T_2} \int_{1 \text{ irrév}}^2 \delta Q$$

La transformation étant isochore $\delta Q = c_{V,mol} dT$ d'où :

$$S_{\text{transférée 1-2 irrév}} = \frac{c_{V,mol}(T_2 - T_1)}{T_2}$$

Nous ne pouvons poursuivre le calcul puisque $S_{\text{créée 1-2 irrév}} > 0$. Imaginons alors une source de chaleur dont la température s'adapte à chaque instant à la température T du système, nous aurons :

$$\Delta S = \int_{1 \text{ rév}}^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Le volume final étant le même que le volume initial, proposons une transformation isochore. On peut écrire $\delta Q = c_{V,mol} dT$ et par conséquent, la variation d'entropie de la transformation réelle est donc :

$$\Delta S = c_{V,mol} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Nous pouvons ainsi, par différence, trouver l'entropie créée :

$$S_{\text{créée 1-2 irrév}} = c_{V,mol} \left[\frac{T_1}{T_2} - \left(1 + \ln \frac{T_1}{T_2} \right) \right]$$

Une étude de la fonction $y(x) = x - (1 + \ln x)$ montrerait facilement que ce terme est positif quel que soit x . Ainsi dans une situation où $T_2 < T_1$, le système verrait son entropie diminuer bien qu'il y ait tout de même création d'entropie par irréversibilité.

Etudions la situation où T_2 est proche de T_1 et posons $T_1/T_2 = 1 + \varepsilon$; un développement limité de $\ln(1 + \varepsilon)$ à l'ordre deux amène facilement :

$$S_{\text{créée 1-2 irrév}} = \frac{c_{V,mol}}{2} \varepsilon^2 + o(\varepsilon^2)$$

ce qui tend vers 0, lorsque $\varepsilon \rightarrow 0$! Cela est cohérent avec l'idée qu'un transfert thermique sera réversible s'il s'effectue entre deux systèmes à même température. On comprend mieux, ainsi, le caractère limite et idéal de la réversibilité.

Considérons maintenant une mole de gaz parfait dans la détente de Joule Gay-Lussac d'un volume V_1 à $V_2 = 2 V_1$. La transformation est isotherme (voir 4.6.) et irréversible. En imaginant une transformation réversible dans laquelle la température finale est égale à la température initiale, l'expression calculée en 9.3.2. est utilisable et se réduit à :

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2$$

Dans la détente de Joule Thomson d'une pression p_1 à $p_2 = p_1/2$, nous obtenons facilement (pour cette détente isotherme, voir le chapitre 5) :

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = R \ln 2$$

Dans chacun de ces deux cas $S_{\text{transférée}} = 0$ et donc l'entropie créée est positive, égale à $R \ln 2$.

Prenons un dernier exemple qui pose souvent des difficultés. Le chauffe-eau d'une maison possède une capacité de 200 litres. Les propriétaires s'étant absentés pendant une période relativement longue, ils l'ont simplement laissé « hors gel ». A leur retour, l'eau est à une température de 10°C ($T_{1i} = 283\text{K}$). Afin de remonter la température de l'eau jusqu'à 60°C ($T_{1f} = 333\text{K}$), ils mettent en marche une pompe à chaleur équipée d'un moteur électrique consommant une puissance de 2kW. La pompe prélève de l'énergie par transfert thermique à l'air extérieur dont la température supposée constante est de 5°C ($T_2 = 278\text{K}$). La pompe est supposée fonctionner réversiblement. La capacité thermique massique de l'eau est constante, égale à $c_{\text{eau}} = 4,18\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, sa masse volumique supposée constante sera de 1kg.L^{-1} . On supposera le chauffe-eau suffisamment calorifugé pour qu'il ne perde pas d'énergie pendant la durée du chauffage.

Notre objectif est ici d'évaluer tous les transferts énergétiques ainsi que le temps que mettra l'eau pour atteindre 60°C .

Le système à étudier, ici, n'est pas les 200 litres d'eau mais bien le fluide interne à la pompe à chaleur.

Il sera étudié sur les N cycles de la pompe se produisant entre l'état initial et l'état final de l'eau. Par conséquent les premier et second principes donnent $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$. Le fluide de la pompe reçoit le travail W de la part du moteur électrique et effectue les transferts thermiques

Q_2 avec l'air extérieur et Q_1 avec l'eau du chauffe-eau. Le premier principe amène rapidement :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

De plus, le transfert thermique qu'effectue le fluide de la pompe avec l'eau peut être évalué en disant que c'est l'opposé du transfert thermique reçu par elle. Par conséquent, nous avons :

$$Q_1 = -Q_{\text{reçu par l'eau}} = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_{1f} - T_{1i})$$

et on trouve $Q_1 = -41800 \text{ kJ}$. Il nous reste encore deux inconnues W et Q_2 . Le second principe nous indique que :

$$\Delta S = S_{\text{transférée } N \text{ cycles}} + S_{\text{créée } N \text{ cycles}} = 0$$

Comme les transformations sont supposées réversibles, il n'y a pas d'entropie créée et on a :

$$S_{\text{transférée } N \text{ cycles}} = 0$$

✖ Le calcul de cette quantité est souvent la source de problèmes. Elle se compose de deux termes, l'un dû au transfert avec l'air extérieur vaut :

$$S_{\text{transférée } N \text{ cycles}}^{\text{air}} = \int \frac{\delta Q_2}{T_{\text{air}}} = \frac{Q_2}{T_2}$$

puisque la température T_2 de l'air est supposée constante. Pour l'autre, on a :

$$S_{\text{transférée } N \text{ cycles}}^{\text{eau}} = \int \frac{\delta Q_1}{T_{\text{eau}}}$$

✖ Ici, il faut être attentif à deux choses : T_{eau} varie et δQ_1 ne peut s'exprimer qu'en disant qu'elle est l'opposé de $\delta Q_{\text{reçu par l'eau}}$. On a donc :

$$\delta Q_1 = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} dT_{\text{eau}}$$

d'où :

$$S_{\text{transférée } N \text{ cycles}}^{\text{eau}} = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \int_{T_{1i}}^{T_{1f}} \frac{dT_{\text{eau}}}{T_{\text{eau}}}$$

et enfin :

$$S_{\text{transférée } N \text{ cycles}}^{\text{eau}} = -m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \ln \frac{T_{1f}}{T_{1i}}$$

et on obtient alors :

$$\frac{Q_2}{T_2} - m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \ln \frac{T_{1f}}{T_{1i}} = 0$$

ce qui permet d'en déduire :

$$Q_2 = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} T_2 \ln \frac{T_{1f}}{T_{1i}}$$

L'application numérique conduit à $Q_2 = 37810\text{kJ}$. On obtient rapidement le travail transféré par $W = -(Q_1 + Q_2) = 3990\text{kJ}$. Le rendement de la pompe à chaleur, *sur cette opération*, est :

$$e = \frac{-Q_1}{W} \cong 10,5$$

Le moteur électrique consomme une puissance électrique de 2kW . Une partie de cette puissance est perdue en effet Joule (à cause de la résistance électrique des bobinages), on peut raisonnablement estimer le rendement d'un moteur électrique à 70%. La puissance fournie au fluide par le moteur sera donc de $1,4\text{kW}$. Le temps de chauffage sera donc de l'ordre de $\Delta t = 3990/1,4 = 2850\text{s}$, c'est-à-dire un peu plus de 3/4 d'heure. La durée de fonctionnement est suffisamment importante pour justifier le fonctionnement de la machine sur un nombre entier N de cycles car une telle machine effectue environ une centaine de cycles par minute.

Si par contre, on utilisait directement la puissance électrique fournie pour chauffer l'eau, par effet Joule, la durée du chauffage serait $\Delta t' = 41800/2 = 20900\text{s}$, c'est-à-dire environ 6 heures. Il ne faudrait pas en conclure un peu hâtivement que la pompe à chaleur est idéale, car son installation est beaucoup plus coûteuse que de « simples » résistances électriques. En fait, la pompe à chaleur ne devient vraiment intéressante qu'au niveau du chauffage d'assez grandes structures comme les bâtiments industriels.

9.4. INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE

Cette section correspond au seul programme des classes PCSI ; les étudiants des autres filières pourront cependant la parcourir, au titre de complément qualitatif hors programme.

9.4.1. Description des systèmes statistiques

Comme on l'a affirmé dès le début de cet ouvrage, un système thermodynamique est essentiellement un système comportant un *grand nombre* N de particules ; nous proposerons ici un traitement *statistique* élémentaire d'un tel système, en cherchant dans quel sens il évoluera à partir uniquement de considérations basées sur des *dénombrements d'états* possibles.

Rappelons d'abord la distinction entre *état macroscopique* ou *macroétat* du système - défini par les seules variables accessibles à notre échelle -, et *état microscopique* ou *microétat*, - défini par la donnée de toutes les caractéristiques individuelles des particules qui composent ce système.

Notons qu'un macroétat n'est pas forcément un état d'équilibre ; lorsqu'un système thermodynamique évolue, il passe plus ou moins lentement d'un macroétat à un autre, au fur et à mesure que ses variables d'état évoluent de la situation initiale à la situation d'équilibre final.

Un état d'équilibre thermodynamique est simplement un macroétat invariable au cours du temps. Dans une telle situation, il continue à y avoir passage permanent et rapide d'un microétat à un autre, puisque par exemple les mouvements moléculaires ne cessent pas ; simplement, nous ne sommes pas en mesure de distinguer macroscopiquement cette évolution.

Lorsqu'on affirme qu'un système thermodynamique (Σ) se trouve dans un certain macroétat μ donné, on ne précise que la valeur prise par les seules *variables d'état* macroscopiques (si même elles sont définies). On ne définit donc pas complètement son *état microscopique* puisqu'il peut se trouver dans n'importe lequel des très nombreux microétats correspondant à μ , macroscopiquement indiscernables.

Le *nombre de microétats* indiscernables correspondant au même macroétat μ joue un rôle essentiel dans toute la suite ; nous noterons ce nombre $\Omega(\mu)$ en remarquant seulement dès maintenant qu'il s'agit en général d'un *très grand nombre*.

9.4.2. Evolution des systèmes statistiques

L'hypothèse fondamentale de la Thermodynamique statistique est l'*équiprobabilité* de tous les microétats *possibles* d'un système *isolé*.

Dans le cadre statistique, ces microétats possibles sont tous ceux qui sont compatibles avec les différentes lois mécaniques décrivant le système dont, bien sûr, la conservation de l'énergie mécanique, qui est la forme microscopique du premier principe.

Ainsi, un système isolé (Σ) d'énergie interne totale U peut se trouver, à un certain instant, dans n'importe quel microétat tel que l'énergie totale des particules qui composent (Σ) soit égale à U :

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = U$$

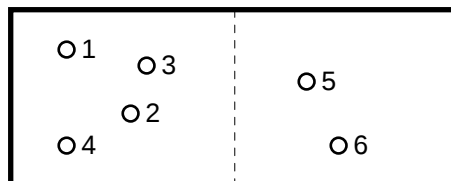
mais toutes les façons de choisir les ε_i pour réaliser la somme U ont la même probabilité d'apparaître à un instant quelconque de l'évolution microscopique de (Σ).

De plus, les systèmes thermodynamiques, même lorsqu'ils sont en équilibre macroscopique, sont toujours en évolution rapide au niveau microscopique, le système passant de l'un à l'autre des microétats possibles. Les différentes particules se déplacent, se heurtent, transfèrent de l'énergie, mais la somme de ces énergies reste constante (pour un système isolé). Ainsi, le microétat change en permanence, le macroétat restant fixé.

Observer un système thermodynamique (à l'équilibre ou en cours d'évolution), c'est donc observer une *moyenne* (temporelle) entre ces microétats qui se succèdent. Manifestement, du fait de l'hypothèse d'équiprobabilité, un système thermodynamique isolé passera la plupart de son temps dans celui des macroétats μ qui réalise la *plus grande valeur possible* de $\Omega(\mu)$, et ceci de façon directement proportionnelle à ce nombre $\Omega(\mu)$.

Ainsi, les systèmes thermodynamiques isolés évoluent-ils tous spontanément vers le macroétat *le plus probable*, c'est-à-dire celui qui réalise la valeur de $\Omega(\mu)$ la plus élevée.

On peut donner une illustration des nombres mis en jeu dans le cas simple des systèmes constitués de particules à *deux états* seulement, comme par exemple des particules qui peuvent être soit à droite, soit à gauche d'une boîte divisée en deux compartiments égaux :



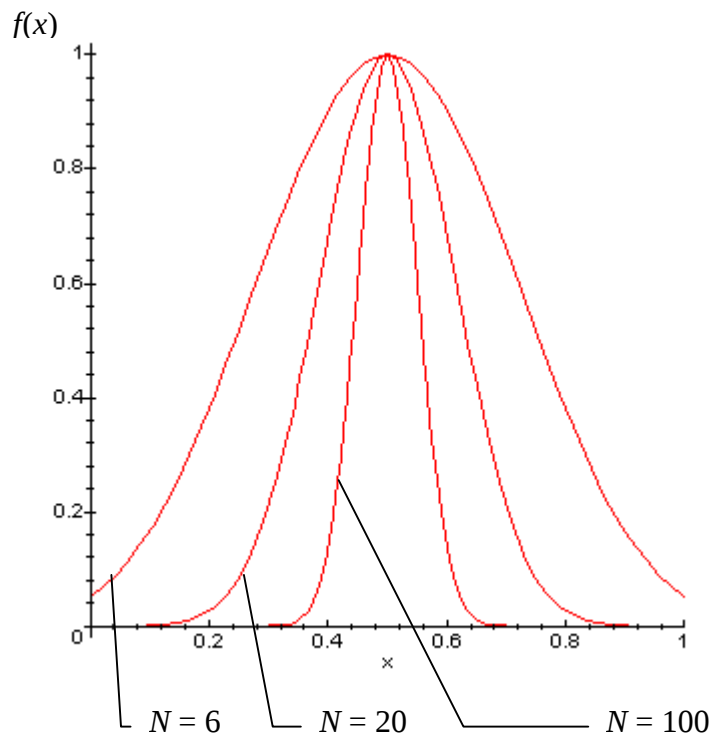
Ainsi, si le système contient en tout N particules (ci-dessus, la valeur $N = 6$ n'est guère « thermodynamique » mais facilite la représentation !), le macroétat caractérisé par D particules à droite (ici $D = 2$) peut être réalisé de $\Omega(D)$ façons, avec :

$$\Omega(D) = \binom{D}{N} = \frac{N!}{D!(N-D)!}$$

La distribution $\Omega(D)$ admet bien sûr son maximum pour $D = \frac{1}{2} N$, ce maximum devenant très aigu si N devient très élevé. Sur la figure suivante, on a représenté les distributions :

$$f(x) = \frac{\Omega(D = xN)}{\Omega_{\max}} = \frac{\Omega(D = xN)}{\Omega(D = \frac{1}{2} N)}$$

pour x variant de 0 à 1 et pour quelques valeurs « petites » de N (6, 20, 100). Dans le cas des valeurs « thermodynamiques » de N , le maximum est si aigu qu'on peut considérer que les probabilités de *tous les macroétats* sont *nulles*, sauf le seul macroétat $D = \frac{1}{2} N$ qui a une probabilité égale à l'unité.



Ainsi, un système thermodynamique tel que celui envisagé ci-dessus passera la quasi totalité du temps dans n'importe lequel des très nombreux microétats réalisant le macroétat le plus probable, et un observa-

teur qui ferait des « photographies » du système à des instants quelconques mesurerait presque toujours $D \cong \frown N$.

Ceci resterait bien sûr vrai *quel que soit l'état d'origine* initialement préparé pour le système, à partir duquel l'opérateur laisserait librement évoluer les particules dans la boîte, à la seule condition d'attendre le temps nécessaire au déplacement des particules.

Nous affirmerons, en généralisant cet exemple, le *principe d'évolution* de la Physique statistique :

Au terme d'un régime transitoire, tout système statistique évolue vers le macroétat le plus probable (assurant la valeur de Ω la plus élevée possible), et reste ensuite dans cet état, aux fluctuations statistiques près. ✓

9.4.3. Entropie statistique

La fonction $\Omega(\mu)$ caractérise un macroétat μ donné, et c'est donc une *fonction d'état*. Puisque, au cours d'une évolution spontanée, $\Omega(\mu)$ augmente, cette fonction pourrait être un candidat pour une fonction *entropie* définie de façon uniquement statistique, à condition d'avoir les autres propriétés de l'entropie et, en particulier, à condition d'être *extensive*.

Considérons donc deux systèmes thermodynamiques (Σ_1) et (Σ_2) et juxtaposons-les par la pensée pour former le système $(\Sigma) = (\Sigma_1) \cup (\Sigma_2)$. Un macroétat μ du système (Σ) est défini par la donnée des deux macroétats particuliers μ_1 et μ_2 de (Σ_1) et (Σ_2) . Comme ces deux macroétats sont réalisés de façon *indépendante* - les deux systèmes étant sans interaction - respectivement par $\Omega(\mu_1)$ et $\Omega(\mu_2)$ microétats, on en conclut immédiatement que :

$$\Omega(\mu_1 \text{ et } \mu_2) = \Omega(\mu_1) \times \Omega(\mu_2)$$

ce qui montre qu'on peut choisir pour fonction *entropie statistique* une grandeur du type :

$$S(\mu) = k \ln \Omega(\mu)$$

pour toute constante positive k ; S est alors extensive puisque : ✓

$$S(\mu_1 \text{ et } \mu_2) = S(\mu_1) + S(\mu_2)$$

Nous montrerons ultérieurement que la fonction entropie statistique coïncide bien avec l'entropie classique à condition de choisir pour k la *constante de Boltzmann* k_B .

De façon générale, l'entropie statistique mesure ainsi l'étendue de l'*ignorance* sur l'*état microscopique* du système (Σ) pour un observateur qui n'en connaît que l'*état macroscopique* μ ; plus $\Omega(\mu)$ est élevé, plus le système a un grand nombre de possibilités - cachées - de réaliser cet état μ observé.

Pour cette raison, l'entropie statistique S réalise une mesure du *désordre moléculaire* (plus correctement appelé *manque d'information moléculaire*) sous-jacent à la donnée d'un macroétat.



UN SYSTEME A TEMPERATURES NEGATIVES

Afin d'illustrer l'existence possible de températures négatives pour les systèmes quantiques, considérons le système quantique le plus simple formé de N particules ne pouvant prendre qu'un seul des deux états d'énergie 0 et $\varepsilon > 0$.

On peut se représenter un tel système à deux niveaux sur la base de notre connaissance de la notion de *spin* atomique. Si chaque particule peut exister dans deux états de spin différents (par exemple, spin - $\downarrow$ et + $\uparrow$), il est possible de lever la dégénérescence de spin - c'est-à-dire, de créer une différence d'énergie ε entre ces deux niveaux - au moyen d'un champ magnétique par exemple.

L'énergie la plus basse réalisable pour le système est évidemment $U = 0$ lorsque toutes les particules sont dans l'état d'énergie 0. Il existe donc *un seul* microétat réalisant ce macroétat particulier, et $\Omega(U = 0) = 1$ soit $S(U = 0) = 0$.

L'état d'énergie $U = \varepsilon$ peut être réalisé en amenant *n'importe laquelle* des N particules dans l'état d'énergie ε , ce qui correspond à $\Omega(U = \varepsilon) = N$ soit $S(U = \varepsilon) = k \ln N$.

De la même façon, l'état d'énergie $U = 2\varepsilon$ peut être réalisé en amenant *n'importe quel couple* de particules dans l'état d'énergie ε , ce qui correspond à une valeur de $\Omega(U = 2\varepsilon)$ égale à $\binom{N}{2} \cong \frac{N^2}{2}$ soit $S(U = 2\varepsilon) = 2k \ln N - k \ln 2 \cong 2k \ln N$.

Sans mener les calculs, on comprend aisément que, de cette façon, l'entropie commence par augmenter régulièrement avec U , et même qu'au début de cette variation S est presque proportionnel à U ; on aboutit donc à :

$$\frac{1}{T} = \frac{dU}{dS} > 0$$

pour des états de faible énergie (cf. 9.4.5. plus loin) pour une définition générale de la température statistique T .

Par contre, ce résultat ne sera pas vrai indéfiniment. Lorsqu'on approche de l'état d'énergie *saturée* $U = N\varepsilon$, le nombre $\Omega(U)$ *décroît* lorsque U augmente, pour finalement revenir à son minimum absolu $\Omega(U = N\varepsilon) = 1$. Ainsi, les états de haute énergie vérifient :

$$\frac{1}{T} = \frac{dU}{dS} < 0$$

et on retrouve bien sûr le fait, déjà cité, que les états de température négative sont « plus chauds » (d'énergie interne plus élevée) que les états de température positive.

L'existence d'énergies négatives se retrouverait de façon systématique pour tous les systèmes dont le spectre énergétique est *borné supérieurement*, puisque c'est le phénomène de *saturation* en énergie au voisinage de la borne supérieure qui impose le changement de signe de T .

Une telle borne supérieure n'est manifestement pas possible si on prend en compte *tous les degrés de liberté* des particules, et en particulier les degrés de liberté de *mouvement*. Il n'existe par exemple pas de borne supérieure à l'énergie cinétique des particules. Nous ne rencontrerons donc pas de systèmes à températures négatives, *sauf* si on se limite à une étude des seuls degrés de liberté quantiques, en l'absence de tout mouvement macroscopique (en particulier, ceci concerne les seuls *solides cristallisés*).

9.4.4. Principe de limite thermique

La fonction $\Omega(U)$, et donc la fonction entropie $S = k \ln \Omega(U)$ augmentent toujours très fortement avec U - à l'exception de quelques systèmes thermodynamiques très particuliers, comme les cristaux paramagnétiques à basse température (cf. lecture ci-dessus).

Cette augmentation est une conséquence immédiate de la structure quantique de la matière. Si on se souvient en effet de l'existence, pour chacun des N atomes ou molécules d'un échantillon macroscopique, d'une liste d'états d'énergie croissante, on réalise que plus l'énergie totale est élevée, plus le nombre de façons de la réaliser l'est aussi.

Prenons pour exemple un système de N particules dont tous les états quantiques sont discernables et d'énergie régulièrement espacée de ε . Il existe une seule façon de réaliser l'état d'énergie minimale, N façons de réaliser l'état d'énergie ε , $\frac{1}{2} N (N - 1) \approx N^2/2$ façons de réaliser l'état d'énergie 2ε , etc...

Réciproquement, la quasi-totalité des systèmes thermodynamiques *condensés* en phase cristalline réalisent, à basse température, un état d'*entropie minimale*, voire nulle dans certains cas, avec un seul microétat correspondant au macroétat de plus basse énergie possible.

On justifie ainsi le *principe de Nernst* ou de *limite thermique* (aussi appelé troisième principe de la Thermodynamique), énoncé en 1906 par le physicien et chimiste prussien **Walther Nernst** (1864-1941) :



L'entropie de toutes les phases condensées tend vers zéro (ou vers une valeur minimale proche de zéro) lorsque la température tend vers zéro.

On remarque que le principe de limite thermique permet de lever la dernière ambiguïté qui subsiste à propos de l'entropie ; cette fonction d'état est définie *complètement*, sans avoir recours à une origine arbitraire. On retrouvera cette propriété par exemple dans le cours de Thermodynamique chimique de seconde année, où les entropies de formation seront notées S_f et non $\Delta_f S$, puisque l'origine est fixée.

Enfin, puisque l'entropie S mesure le *désordre moléculaire*, on s'attend à observer une *augmentation d'entropie* lors de tout changement d'état qui augmente ce désordre. En particulier, le passage progressif de l'état *solide* à l'état *liquide* puis à l'état *vapeur* augmente progressivement les possibilités de mouvement relatif des molécules les unes par rapport aux autres, donc diminue progressivement l'information microscopique disponible à partir des seules données macroscopiques. Pour un corps donné, on aura donc :

$$S_{\text{gaz}} > S_{\text{liquide}} > S_{\text{solide}}$$

pour des conditions analogues de température et de pression.

On prendra cependant bien garde de ne pas chercher à appliquer le principe de limite thermique à un système décrit dans le cadre du modèle du gaz parfait, puisque ce modèle n'a de sens qu'à haute température !

9.4.5. Température statistique

Considérons un système thermodynamique (Σ_1) d'énergie interne U_1 en équilibre thermique avec un autre système thermodynamique (Σ_2) dont l'énergie interne est notée U_2 . L'ensemble est isolé et a donc une énergie constante :

$$E = U_1 + U_2 = \text{cte}$$

Si on caractérise un macroétat μ du système isolé (Σ_1) $\cup$ (Σ_2) par sa répartition énergétique $\mu = (U_1, U_2)$ l'entropie statistique de l'ensemble a pour expression :

$$S = k \ln \Omega(U_1, U_2) = k \ln [\Omega_{\Sigma_1}(U_1) \times \Omega_{\Sigma_2}(U_2 = E - U_1)]$$

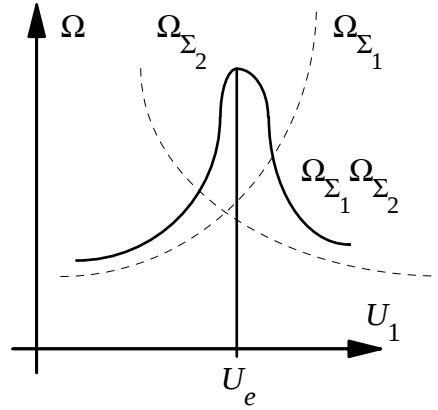
Cette entropie se met donc sous la forme du logarithme du produit de deux fonctions ; l'une :

$$\Omega_{\Sigma_1}(U_1)$$

est très rapidement croissante lorsque U_1 augmente, tandis que l'autre :

$$\Omega_{\Sigma_2}(U_2) = \Omega_{\Sigma_2}(E - U_1)$$

augmente aussi lorsque U_2 augmente, et est donc très rapidement décroissante lorsque U_1 augmente :



Ce produit admet donc en général un maximum très aigu, correspondant à l'état d'équilibre macroscopique, et caractérisé par la relation :

$$\frac{d}{dU_1} \ln[\Omega_{\Sigma_1}(U_1) \times \Omega_{\Sigma_2}(U_2 = E - U_1)] = 0$$

où on remarquera que :

$$\frac{d}{dU_1} \ln \Omega_{\Sigma_2}(U_2 = E - U_1) = -\frac{d}{dU_2} \ln \Omega_{\Sigma_2}(U_2)$$

soit encore à l'équilibre thermique :

$$\frac{d}{dU_1} \ln \Omega_{\Sigma_1}(U_1) = \frac{d}{dU_2} \ln \Omega_{\Sigma_2}(U_2)$$

ce qui permet bien de reconnaître dans la dérivée présentée ici une *échelle thermométrique*, reliée directement à celle définie plus haut :

$$\beta_{\Sigma} = \frac{1}{kT_{\Sigma}} = \frac{d}{dU} \ln \Omega_{\Sigma}(U)$$

En particulier, on reconnaît une propriété fondamentale de *l'équilibre thermique*, le macroétat le plus probable de $(\Sigma_1) \cup (\Sigma_2)$ correspondant alors bien à :

$$\beta_{\Sigma_1} = \beta_{\Sigma_2} \quad \text{ou} \quad T_{\Sigma_1} = T_{\Sigma_2}$$

9.4.6. Facteur de Boltzmann

Considérons maintenant un système thermodynamique (Σ) d'énergie interne U en équilibre thermique avec un thermostat (Σ_0), c'est-à-dire avec un système de beaucoup plus grande dimension que (Σ), et dont l'énergie interne est notée U_0 . L'ensemble est isolé et a donc une énergie constante :

$$E = U + U_0 = \text{cte}$$

et l'équilibre thermique de (Σ) et du thermostat (Σ_0) impose donc, conformément aux résultats de 9.4.5., la condition :

$$\beta_{\Sigma} = \beta_{\Sigma_0} \quad \text{ou} \quad T_{\Sigma} = T_{\Sigma_0}$$

c'est-à-dire que la température du système thermodynamique (Σ) reste égale à celle du thermostat (Σ_0).

Si maintenant on s'intéresse aux seuls *microétats* de (Σ), ils *ne sont plus* équiprobables puisque (Σ) n'est *pas isolé* mais transfère de l'énergie avec (Σ_0) pour assurer l'équilibre thermique avec ce thermostat.

Etudions alors le cas extrême où (Σ) se résume à *une seule particule*, dont l'énergie sera alors notée ε , et $\Omega(\varepsilon) = 1$. La probabilité P d'observer une telle particule, dans un système à température fixée, avec une énergie égale à ε , sera donc proportionnelle au nombre de façons différentes de réaliser pour le système thermostat (Σ_0) l'énergie $U_0 = E - \varepsilon$, soit :

$$P(\varepsilon) = \alpha \Omega_{\Sigma_0}(E - \varepsilon)$$

où α est une constante de proportionnalité ; comme de plus $\varepsilon \ll E$, on pourra encore écrire, à l'ordre le plus bas :

$$\ln P(\varepsilon) \cong \ln \alpha + \ln \Omega_{\Sigma_0}(E) - \frac{1}{k} \varepsilon \left[\frac{dS_{\Sigma_0}}{dU_{\Sigma_0}} \right]$$

ou, compte tenu des relations qui précèdent :

$$\ln P(\varepsilon) \cong \text{cte} - \beta_{\Sigma_0} \varepsilon$$

qui prend la forme du *facteur de Boltzmann* :

$$P(\varepsilon) \approx \text{cte} \exp[-\beta_{\Sigma_0} \varepsilon] = \text{cte} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{kT_{\Sigma_0}}\right]$$

L'identification avec le facteur de Boltzmann - qui a déjà été présenté dans le seul cas particulier de l'atmosphère isotherme - n'est possible, compte tenu de l'identité des températures statistique T et thermody-

namique T , que si on choisit pour constante k la constante de Boltzmann k_B , comme on l'avait déjà indiqué. Nous considérerons donc que :

$$k = k_B = \frac{R}{N_A} \cong 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La détermination de la constante de normalisation du facteur de Boltzmann se fait en affirmant l'égalité de la somme des probabilités à l'unité, c'est-à-dire en disant que cette constante est l'inverse de la somme, dite *fonction de partition* Z :

$$Z = \sum_{\varepsilon_i} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = \sum_{\varepsilon_i} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{où } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

PROPRIETES DE LA FONCTION DE PARTITION

L'importance de la fonction de partition Z , lorsqu'on peut la déterminer, vient de son lien avec les fonctions énergétiques de la Thermodynamique classique, dans le cas de la distribution dite de Maxwell-Boltzmann (développée par le physicien écossais **James Clerk Maxwell**, 1831-1879).

La distribution de Maxwell-Boltzmann correspond au cas où les N particules de (Σ) se répartissent parmi un certain nombre d'états discernables, comme les deux états droite et gauche du système de particules dans une boîte, ou encore parmi les différentes valeurs possibles de la vitesse pour un ensemble de molécules d'un gaz, etc...

Si ainsi dans un certain macroétat μ donné, la i -ème situation microscopique possible décrit N_i particules prises parmi les N , on pourra écrire pour ce macroétat :

$$\Omega(\mu) = \binom{N_1}{N} \binom{N_2}{N - N_1} \dots \binom{N_r}{N - N_1 - \dots - N_{r-1}} = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

d'où pour l'entropie de cet état :

$$S(\mu) = k_B \ln N! - k_B \sum_i \ln N_i!$$

mais, compte tenu du caractère macroscopique de (Σ) , tous les N_i sont très grands et on utilisera le développement de Stirling réduit :

$$\ln n! \approx n \ln n - n$$

d'où encore :

$$\frac{S(\mu)}{k_B} = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

où le facteur de Boltzmann permet d'affirmer, à l'équilibre thermique, que :

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{donc} \quad \frac{S(U)}{k_B} = N \ln N - \sum_i N_i \ln \frac{N}{Z} + \frac{1}{k_B T} \sum_i N_i \varepsilon_i$$

qu'on écrira encore :

$$S(U) = k_B N \ln Z + \frac{U}{T}$$



Nous serions amenés, pour l'étude de certains systèmes thermodynamiques, à définir une nouvelle fonction d'état dite *énergie libre de Helmholtz*, notée F par la relation :

$$F = U - TS \quad \text{donc} \quad S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T}$$

et la fonction de partition Z est alors simplement liée à F par :

$$F = U - TS = -Nk_B T \ln Z = -nRT \ln Z$$

Ainsi, la connaissance de l'étagement quantique des ε_i conduit-elle immédiatement à celle de la fonction de partition Z , donc à celle de l'énergie libre de Helmholtz F .

De la connaissance de F découle celle de toutes les propriétés énergétiques et entropiques du système thermodynamique, puisqu'on peut écrire :

$$F = U - TS \quad \text{donc} \quad dF = dU - TdS - SdT$$

soit, en imaginant une transformation réversible (le résultat dF est la variation d'une fonction d'état, et ne dépend donc pas de ce choix) :

$$dF = -pdV + \delta Q - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

d'où on peut aisément déduire les fonctions thermodynamiques :

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -nR \left(\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \right)_V$$

puis :

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = nR \left[T \left(\frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \right)_V - T \ln Z \right]$$

L'ensemble de ces conclusions reste cependant soumis aux conditions de validité de la description statistique de Maxwell-Boltzmann, limitée aux particules *discernables*, et qui tombe en défaut dans le cas où le comportement quantique est prépondérant. C'est le cas des associations quantiques de particules *indiscernables* :

- fermions, particules de spin demi-entier : électrons, protons de la matière à basse température, décrits par la théorie statistique de Fermi-Dirac, associée aux noms des physiciens italien **Enrico Fermi** (1901-1954) et anglais **Paul Dirac** (1902-1984) ;
- bosons, particules de spin entier : paires d'électrons de Cooper des matériaux supraconducteurs, photons d'un gaz de photons, décrits par la théorie statistique de Bose-Einstein, associée aux noms d'**Albert Einstein** (1879-1955) et du physicien indien **Satyendranath Bose** (1894-1974).