

THERMODYNAMIQUE

OLIVIER CASTÉRA

RÉSUMÉ. La notion d'entropie est liée au cycle de Carnot et à l'échelle thermodynamique des températures.

TABLE DES MATIÈRES

1. Gaz parfaits	1
1.1. L'expérience de Joule Gay-Lussac	2
1.2. L'expérience de Charles	2
2. L'échelle des températures absolues	2
3. Principe d'équivalence	3
4. Premier principe de la thermodynamique	4
4.1. Cycle de transformation	4
4.2. Energie interne	5
4.3. Expérience de Joule Gay-Lussac	6
5. Cycle de Carnot	7
6. Second principe de la thermodynamique	11
7. Rendement thermodynamique	12
8. L'échelle des températures thermodynamiques	15
9. Entropie	19
9.1. Inégalité de Clausius	19
9.2. Relation de Clausius	20
9.3. Une nouvelle fonction des variables d'état	21
9.4. Accroissement d'entropie d'un système isolé	24

1. GAZ PARFAITS

On considère un gaz dans une enceinte. Il est caractérisé par quatre variables, sa pression p , son volume V , sa température θ , et son nombre de moles n . Les trois variables p, V, θ sont appelées *variables d'état* car elles caractérisent l'état du gaz, contrairement à n . Si l'on fixe trois de ces quatre variables, alors la quatrième n'a qu'une valeur possible. Par conséquent il existe une fonction qui lie ces quatre variables :

$$f(n, p, V, \theta)$$

où θ est la température en degrés Celsius, dont le zéro est fixé arbitrairement à la température de la glace fondante. Cette liberté de positionner le zéro des températures nous servira pour simplifier l'expression de f . Si l'on double le nombre de moles, alors à pression et température constantes, le volume est multiplié par deux. Par conséquent :

$$V = n g(p, \theta)$$

où g est une nouvelle fonction qu'il reste à définir.

1.1. L'expérience de Joule Gay-Lussac.

Elle montre que pour n moles de gaz, si l'on multiplie par deux le volume, la pression est divisée par deux et la température reste à très peu près constante. On a donc :

$$V = \frac{n}{p} h(\theta)$$

où h est une nouvelle fonction qu'il reste à définir. On dit d'un gaz qui suit exactement cette loi, qu'il obéit à la *première loi de Joule*.

1.2. L'expérience de Charles.

Elle montre que si l'on chauffe n moles de gaz à volume constant, la pression est une fonction quasi affine de la température,

$$p = \frac{n}{V} h(\theta)$$

$$p = \frac{nR}{V} \theta + b$$

qui est l'expression de la fonction f cherchée. Un gaz qui suit cette loi est appelé *gaz parfait*, R est appelée *constante des gaz parfaits*.

Nous aurions pu, de façon équivalente, utiliser l'expérience de Boyle Mariotte qui montre que pour n moles de gaz, le produit pV est une fonction quasi affine de la température.

2. L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES ABSOLUES

On se sert maintenant du fait que le zéro de l'échelle Celsius est arbitraire pour rendre la fonction linéaire (passant par zéro) :

$$p = \frac{nR}{V} \left(\theta + \frac{Vb}{nR} \right)$$

On trouve les valeurs expérimentales suivantes :

$$R = 8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1}$$

$$V = 22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } 0^\circ\text{C} \text{ et à } 101325 \text{ Pa}$$

si bien que

$$\begin{aligned}\frac{Vb}{nR} &= \frac{pV}{nR} - \theta \\ &= \frac{101325 \times 22,414 \cdot 10^{-3}}{1 \times 8,314472} \\ &= 273,15^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Si l'on pose $T = \theta + 273,15$, nous avons :

$$pV = nRT$$

C'est l'équation d'état des gaz parfaits où T est mesurée en Kelvin (K). On constate expérimentalement, qu'à mesure que la pression et la température diminuent, le comportement de tous les gaz réels se rapproche de celui d'un gaz parfait. Les variables p, V, n et la constante R étant toujours positives, la température Kelvin l'est aussi. Par conséquent, dans le cadre de la thermodynamique classique, il ne peut exister de température inférieure à zéro K, soit $-273,15^\circ\text{C}$, appelé zéro absolu. L'échelle des températures Kelvin est alors appelée *échelle des températures absolues*.

3. PRINCIPE D'ÉQUIVALENCE

Joule a fait l'expérience suivante : dans un calorimètre à eau à température ambiante, on plonge un axe muni de palettes mis en rotation par la chute de poids. L'extérieur fournit donc du travail au système étudié, l'eau du calorimètre, et l'on constate que la température de l'eau augmente. En revenant à la température ambiante, l'eau cède de l'énergie au milieu ambiant par transfert thermique (chaleur).

L'eau a subi un cycle, elle est revenue dans son état initial. Elle a reçu du travail et cédé de l'énergie d'agitation moléculaire (le terme chaleur est réservé à un transfert, comme son homologue le travail qui est aussi un transfert. On ne parlera donc plus de chaleur contenue dans un corps comme cela se faisait à l'origine de la thermodynamique, mais d'énergie interne d'agitation thermique). Nous conviendrons que ce qui est reçu par le système a un signe positif, et que ce qui est perdu a un signe négatif.

Axiome 1. *Principe d'équivalence. Lorsqu'un système suit un cycle de transformations, la somme algébrique du travail W (Work) et du transfert de chaleur Q fournis ou cédés par le milieu extérieur est nulle :*

$$(W + Q)_{\text{cycle}} = 0$$

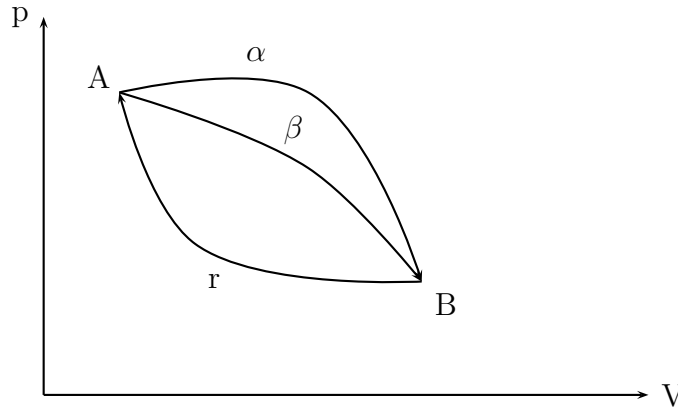
Ce principe ne peut avoir de validité générale que s'il s'applique également aux transformations pour lesquelles le transfert de chaleur est positif pour le système, et où le travail est négatif. Hirn a montré par des mesures sur les machines à vapeur produisant du travail, que le

principe d'équivalence était satisfait. La chaleur peut être transformée en travail et réciproquement.

4. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

4.1. Cycle de transformation.

Considérons un cycle passant par deux états d'équilibre distincts, A et B . Ce cycle est constitué d'une transformation α , réversible ou non, pour aller de A à B , et d'une transformation retour r , réversible ou non, pour aller de B à A . Les états intermédiaires ne sont pas nécessairement des états d'équilibre. Supposons qu'il existe une autre transformation, notée β , pour aller de A à B . Représentons ce cycle dans le diagramme de Clapeyron :



Pour le cycle $ABBA$, nous avons :

$$\begin{aligned}(W + Q)_{ABBA} &= 0 \\ (W + Q)_{AB} + (W + Q)_{BA} &= 0 \\ (W + Q)_{AB} &= -(W + Q)_{BA}\end{aligned}$$

En particulier :

$$\begin{aligned}W_\alpha + Q_\alpha + W_r + Q_r &= 0 \\ W_\beta + Q_\beta + W_r + Q_r &= 0\end{aligned}$$

et par conséquent,

$$W_\alpha + Q_\alpha = W_\beta + Q_\beta$$

Théorème 1. *Lorsqu'il existe plusieurs transformations pour faire passer un système d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre, la somme $W + Q$ est indépendante de la transformation suivie, et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.*

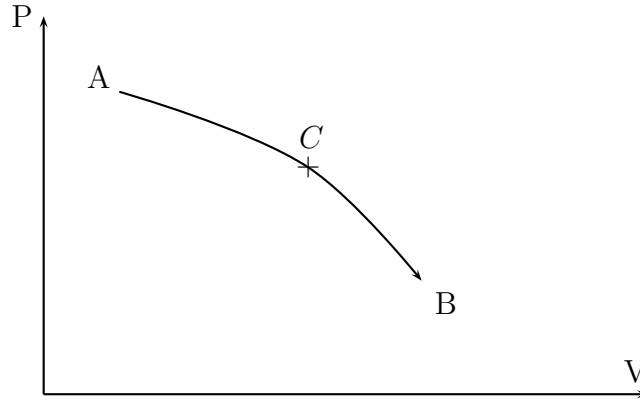
4.2. Energie interne.

La somme $W + Q$ ne dépendant que des états final et initial, nous pouvons l'écrire sous la forme d'une fonction des variables de ces états. Soit une transformation allant de A à B , alors :

$$(W + Q)_{AB} = f(p_A, V_A, T_A; p_B, V_B, T_B)$$

Considérons un état d'équilibre arbitraire C , alors, $W + Q$ ne dépendant pas du chemin suivi :

$$\begin{aligned} (W + Q)_{AB} &= (W + Q)_{AC} + (W + Q)_{CB} \\ &= (W + Q)_{AC} - (W + Q)_{BC} \end{aligned}$$



Cela implique :

$$\begin{aligned} f(p_A, V_A, T_A; p_B, V_B, T_B) &= f(p_A, V_A, T_A; p_C, V_C, T_C) \\ &\quad - f(p_B, V_B, T_B; p_C, V_C, T_C) \end{aligned}$$

Convenons de choisir C comme état de référence. Les coordonnées (p_C, V_C, T_C) étant alors des constantes déterminées une fois pour toutes, nous avons :

$$f(p_A, V_A, T_A; p_C, V_C, T_C) = -U_A(p_A, V_A, T_A)$$

où le signe négatif n'est qu'une affaire de convention, et où la fonction U ne dépend plus que des variables de l'état A . De même :

$$f(p_B, V_B, T_B; p_C, V_C, T_C) = -U_B(p_B, V_B, T_B)$$

Nous avons alors,

$$f(p_A, V_A, T_A; p_B, V_B, T_B) = U_B(p_B, V_B, T_B) - U_A(p_A, V_A, T_A)$$

et l'on pose la définition :

Définition 4.1. *La fonction des variables d'état $U(p, V, T)$, appelée énergie interne, est telle que :*

$$U_B - U_A \stackrel{\Delta}{=} (W + Q)_{AB}$$

On peut énoncer le *premier principe de la thermodynamique* :

La variation d'énergie interne est égale à la somme algébrique du travail et de la chaleur échangés avec l'extérieur. Lorsqu'il n'y a pas d'échange, le système est *isolé* et son énergie interne se conserve. En thermodynamique, les fonctions des variables d'état, aussi appelées fonctions d'état, ne sont pas autre chose que les fonctions que l'on rencontre habituellement en mathématique. L'énergie interne U est une fonction des variables d'état signifie que si vous connaissez les variables qui définissent l'état du gaz, p, V et θ , vous pouvez calculer l'énergie interne de ce gaz dans cet état. Cela n'est pas possible avec le travail ou la chaleur, qui sont des transferts d'énergie entre deux états. Après un cycle, les variables d'état du gaz reviennent à leurs valeurs de départ, donc l'énergie interne aussi. La variation d'énergie interne est donc nulle pour tout cycle :

$$\Delta U_{cycle} = 0 \tag{1}$$

4.3. Expérience de Joule Gay-Lussac.

Revenons que cette expérience. En 1843, Joule reprend une expérience imaginée en 1806 par Gay-Lussac. Deux réservoirs de même volume sont reliés par un robinet. Du gaz sous pression est confiné dans le premier réservoir, et le vide est fait dans le second. L'ensemble est placé dans une cuve d'eau dont on mesure la température. Lorsque l'on ouvre le robinet, le gaz voit son volume multiplié par deux tandis que sa pression est divisée par deux. Bien que les parois des réservoirs soient diathermanes (elles laissent passer la chaleur), on n'observe aucune variation de température de l'eau de la cuve. Intéressante en principe, cette expérience n'a aucune valeur pratique. La capacité calorifique du calorimètre étant mille fois supérieure à celle du gaz, une variation importante de température n'aurait pu être décelée. En 1865, Hirn reprit le principe de cette expérience, et mesura un léger refroidissement pour tous les gaz réels. On considère que pour un gaz parfait, cette variation est strictement nulle, et qu'il n'y a donc aucun transfert de chaleur entre le gaz et l'eau. De plus, il n'y a eu aucun échange de travail entre le gaz et l'extérieur. Si l'on exprime le premier principe de la thermodynamique pour un gaz parfait, on a pour cette expérience :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q \\ &= 0 \end{aligned}$$

Le volume et la pression ayant varié, on en déduit que l'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de sa température,

$$U = U(T)$$

si bien que pour toute transformation isotherme d'un gaz parfait :

$$\begin{aligned}\Delta U &= 0 \\ Q &= -W\end{aligned}$$

5. CYCLE DE CARNOT

Dans son mémoire de 1824¹, Sadi Carnot considère le cycle moteur réversible d'une machine thermique à circuit fermé.

Définition 5.1. Cycle.

Lorsqu'un système initialement dans un état d'équilibre, subit un certain nombre de transformations successives, et lorsqu'à la fin de ces transformations il se retrouve dans un état d'équilibre final identique à l'état initial (mêmes valeurs de pression, volume, température, etc.) nous disons que le système a décrit un cycle.

Dans le cas présent, le système en question est formé d'un piston, d'un cylindre, et d'un gaz, par exemple de la vapeur d'eau.

Définition 5.2. Machine thermique.

Une machine thermique est une machine, soit destinée à produire du travail mécanique (moteurs thermiques), soit à créer un transfert de chaleur d'une source froide vers une source chaude (pompes à chaleur).

Dans les machines thermiques à circuit fermé, le fluide décrit effectivement un cycle. Par contre, lorsque le circuit est ouvert, seule la machine décrit un cycle, le fluide est remplacé par un nouveau fluide frais à chaque début de cycle.

Définition 5.3. Transformation réversible.

Une transformation est réversible s'il est possible de réaliser exactement, pour le système et pour le milieu extérieur, la transformation inverse.

Le cycle de Carnot comporte 4 temps. Le gaz dans le cylindre échange de la chaleur avec deux sources de chaleur de températures supposées fixes, appelées source chaude et source froide.

- Avant le début du cycle

Avant de commencer le cycle moteur, le gaz dans le cylindre est en équilibre thermique avec la source chaude à la température θ_c , le symbole θ désignant des températures exprimées en degrés Celsius.

1. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.

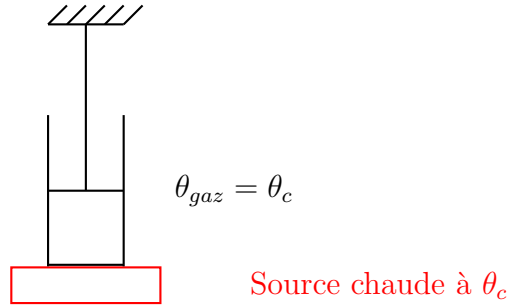
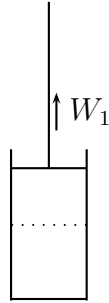


FIG 1. Avant le début du cycle

- 1^{er} temps : *Détente adiabatique*

FIG 2. 1^{er} temps

On laisse le gaz se détendre très lentement en lui permettant de pousser le piston vers le haut. Pour chacun des 4 temps, le piston se déplace très lentement et sans frottement afin que les transformations soient réversibles. On récupère le travail W_1 , par exemple le piston élève une charge. En se détendant, le gaz atteint la température θ_f de la source froide.

Le premier principe de la thermodynamique nous donne :

$$\Delta U = W + Q$$

De plus, l'expérience de Joule Gay-Lussac montre que l'énergie interne d'un gaz ne dépend quasiment que de sa température,

$$U = U(\theta)$$

La détente étant adiabatique,

$$Q_1 = 0$$

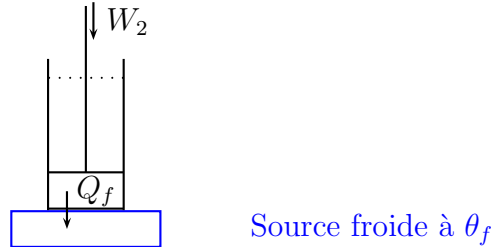
par conséquent :

$$\Delta_1 U(\theta) = W_1$$

Le travail n'est alors fonction que de la variation de température de θ_c à θ_f ,

$$W_1 = U(\theta_f) - U(\theta_c)$$

- 2^e temps : *Compression isotherme à la température θ_f*

FIG 3. 2^e temps

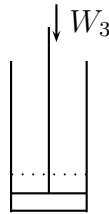
La transformation étant isotherme,

$$\Delta_2 U(\theta) = 0$$

Le travail fourni au gaz est perdu presque intégralement par transfert de chaleur dans la source froide :

$$W_2 = -Q_f$$

- 3^e temps : *Compression adiabatique*

FIG 4. 3^e temps

On continue à fournir du travail au gaz de sorte que sa température atteigne la température θ_c de la source chaude.

Le travail est ici aussi fonction uniquement de la variation de température de θ_f à θ_c , si bien que,

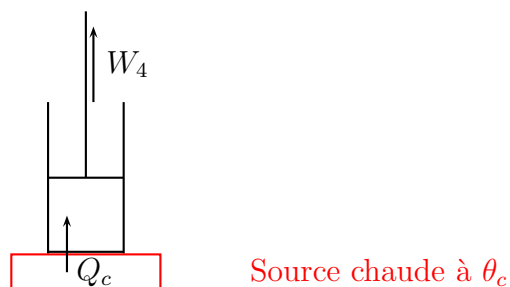
$$W_3 = U(\theta_c) - U(\theta_f)$$

$$W_3 = -W_1$$

- 4^e temps : *Détente isotherme à la température θ_c*

La température du gaz étant quasi constante, son énergie interne ne varie pas. Le travail fourni par le gaz est issu intégralement du transfert de chaleur de la source chaude vers le gaz :

$$W_4 = -Q_c$$

FIG 5. 4^e temps

Nous sommes revenu au début du cycle, un autre cycle peut commencer.

Sadi Carnot a créé un modèle théorique des machines à vapeur de son époque. Les transferts de chaleur ne doivent avoir lieu qu'avec la source chaude (chaudière) et la source froide (l'atmosphère), c'est pourquoi les temps 1 et 3 sont adiabatiques. Les temps 2 et 4 se font en contact avec les sources froide et chaude, donc à leurs températures respectives. Comment est-on sûr que ce cycle est optimal ? Voici ce que dit Sadi Carnot :

« Puisque tout rétablissement d'équilibre dans le calorique peut être la cause de la production de la puissance motrice, tout rétablissement d'équilibre qui se fera sans production de cette puissance devra être considéré comme une véritable perte : or, pour peu qu'on y réfléchisse, on s'apercevra que tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume des corps ne peut être qu'un rétablissement inutile d'équilibre dans le calorique. La condition nécessaire du maximum est donc *qu'il ne se fasse dans les corps employés à réaliser la puissance motrice de la chaleur aucun changement de température qui ne soit dû à un changement de volume....* Tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume ou à une action chimique (action que provisoirement nous supposons ne pas se rencontrer ici) est nécessairement dû au passage direct du calorique d'un corps plus ou moins échauffé à un corps plus froid. Ce passage à lieu principalement au contact de corps de températures diverses : aussi un pareil contact doit-il être évité autant que possible. »

Autrement dit, dans les machines thermiques étudiées, seul le changement de volume crée le travail, et le transfert de chaleur doit avoir lieu pour créer ce changement de volume et non pour équilibrer inutilement des températures (ce que l'on pourrait d'ailleurs faire en mettant directement les sources de chaleur en contact). Les temps 1 et 3 servent donc à amener le gaz à la température des sources de chaleur, avant de le mettre en contact avec elles.

Sur un cycle, un excédent de travail est fourni par la machine thermique. Voici les explications de Sadi Carnot :

« Dans ces diverses opérations, le piston éprouve un effort plus ou moins grand de la part de l'air renfermé dans le cylindre; la force élastique de cet air varie, tant à cause des changements de volume que des changements de température; mais l'on doit remarquer qu'à volume égale, c'est à dire pour des positions semblables du piston, la température se trouve plus élevée pendant les mouvemens de dilatation que pendant les mouvemens de compression. Pendant les premiers, la force élastique de l'air se trouve donc plus grande et par conséquent la quantité de puissance motrice produite par les mouvemens de dilatation est plus considérable que celle qui est consommée pour produire les mouvemens de compression. Ainsi l'on obtiendra un excédant de puissance motrice, excédant dont on pourra disposer pour des usages quelconques. »

Le temps 2 consomme donc moins de travail que ne fournit le temps 4 :

$$|W_2| < |W_4|$$

et le travail total fourni est tel que :

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= W_2 + W_4 \end{aligned}$$

Par convention, il est positif pour nous, négatif pour le gaz.

Un transfert de chaleur n'ayant lieu que s'il y a une différence de température, on peut se demander comment peut-il y avoir transfert de chaleur pendant les temps 2 et 4, le gaz et la source de chaleur étant à la même température. Sadi Carnot répond :

« On s'étonnera peut-être ici que le corps B (source froide) se trouvant à la même température que la vapeur puisse la condenser : sans doute cela n'est pas rigoureusement possible; mais la plus petite différence de température déterminera la condensation, ce qui suffit à établir la justesse de notre raisonnement. »

Les transformations étant réversibles, elles sont entre autres quasi statiques (c'est à dire infiniment lentes), les températures diffèrent d'un infiniment petit du premier ordre.

6. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Citons Sadi Carnot :

« La production de la puissance motrice est donc due, dans les machines à vapeur, non à une consommation réelle du calorique, *mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid*, c'est à dire à son rétablissement d'équilibre, équilibre supposé rompu par quelque cause que ce soit, par une action chimique, telle que la combustion, ou par toute autre. Nous verrons bientôt que ce principe est applicable à toute machine mise en mouvement par la chaleur. D'après ce principe, il ne suffit pas, pour donner naissance à la puissance motrice, de produire

de la chaleur : encore faut-il se procurer du froid ; sans lui la chaleur serait inutile. »

La première phrase est donc un principe, que l'on peut énoncer de façon plus moderne :

Axiome 2. *Une machine décrivant un cycle ne peut fournir du travail que si elle reçoit de la chaleur d'une source chaude, et en cède à une source froide.*

La dernière phrase du paragraphe cité est le même principe énoncé différemment. Curieusement cet énoncé est attribué à Lord Kelvin en 1852 :

Axiome 3. *Énoncé selon Lord Kelvin.*

Une machine décrivant un cycle et étant en contact avec une seule source de chaleur, ne peut fournir du travail.

Il existe enfin une troisième formulation équivalente, énoncée en 1850 par Clausius. Selon lui :

« ... la chaleur, qui tend toujours à équilibrer les différences de température qui existent et, par suite, à passer des corps chauds aux corps froids. »

Autrement dit, le transfert de chaleur ne se fait jamais spontanément d'un corps froid vers un corps chaud. On peut énoncer l'axiome suivant :

Axiome 4. *Énoncé selon Clausius.*

Une machine isolée décrivant un cycle ne peut transférer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude.

On peut montrer facilement que ces trois axiomes sont équivalents. Il suffit pour cela de vérifier que si n'importe lequel d'entre eux est supposé faux, alors les deux autres axiomes sont faux également.

7. RENDEMENT THERMODYNAMIQUE

Définition 7.1. *Rendement thermodynamique.*

Le rendement c'est le rapport de notre gain sur notre dépense.

- Cas du cycle moteur.

Le système étudié étant le gaz, pour nous, extérieur au système, notre gain c'est le travail fourni par la machine thermique, et notre dépense c'est le transfert de chaleur de la source chaude vers la source froide, les quantités étant prises positives :

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_c|}$$

Quelle que soit la convention de signe, W et Q_c sont de signes contraires, donc :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c}$$

- Cas du cycle pompe à chaleur.

Dans le cas d'un fonctionnement en pompe à chaleur ou en réfrigérateur, nous parlerons d'*efficacité thermodynamique* plutôt que de rendement, car nous pouvons obtenir des valeurs supérieures à 1. Cela est dû au fait que le travail fourni sert à déplacer de l'énergie d'agitation thermique (autrefois appelée chaleur), et non à la créer directement. Notre gain c'est le transfert de chaleur de la source froide vers la source chaude, par exemple pour chauffer un bâtiment, et notre dépense c'est le travail fourni à la machine thermique, les quantités étant prises positives :

$$\alpha = \frac{|Q_f|}{|W|}$$

Quelle que soit la convention de signe, W et Q_f sont de signes contraires donc :

$$\alpha = -\frac{Q_f}{W}$$

Quelle que soit la convention de signe, W et Q_f sont de mêmes signes donc :

$$\alpha_r = \frac{Q_f}{W}$$

Sadi Carnot fait l'analogie suivante :

« La puissance motrice d'une chute d'eau dépend de sa hauteur et de la quantité du liquide ; la puissance motrice de la chaleur dépend aussi de la quantité de calorique employé, et de ce que l'on pourrait nommer, de ce que nous appellerons en effet la hauteur de sa chute, c'est à dire de la différence de température des corps entre lesquels se fait l'échange du calorique. »

Seulement l'analogie est limitée, car contrairement à ce que croyait Sadi Carnot, le calorique (l'énergie interne d'agitation thermique) ne se retrouve pas intégralement dans la source froide mais une partie (et une partie seulement) est transformée en travail. Pour reprendre les termes de Sadi Carnot, il y a bien consommation réelle d'une partie du calorique, que l'on retrouve en travail. Sa représentation du transfert de chaleur est incorrecte, mais la notion de rendement est indépendante de cette représentation.

Une machine réversible peut fonctionner comme un moteur :

Sadi Carnot définit la notion de transformation réversible :

« Les opérations que nous venons de décrire eussent pu être faites dans un sens et dans un ordre inverse... Mais si l'on agit de part et d'autre sur la même quantité de vapeur, s'il ne s'est fait aucune perte ni de puissance motrice, ni de calorique,... »

Une machine réversible peut donc aussi fonctionner à l'envers et utiliser du travail pour effectuer un transfert de chaleur de la source froide

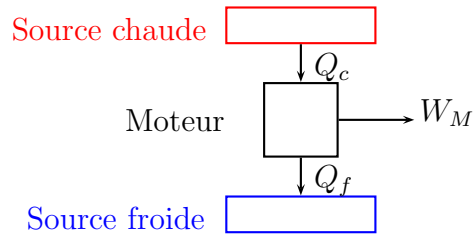


FIG 6. Fonctionnement moteur

vers la source chaude. Elle peut donc fonctionner comme pompe à chaleur :

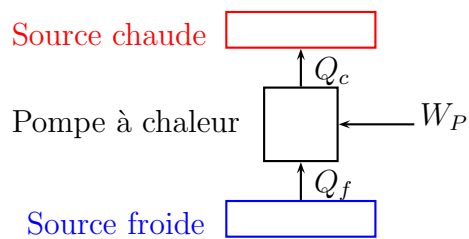


FIG 7. Fonctionnement pompe à chaleur

Pour que le système et le milieu extérieur reviennent à leurs états initiaux, la machine réversible doit utiliser exactement le travail qu'elle fournissait en fonctionnement moteur, pour effectuer le transfert de chaleur inverse en fonctionnement pompe à chaleur, $W_P = -W_M$:

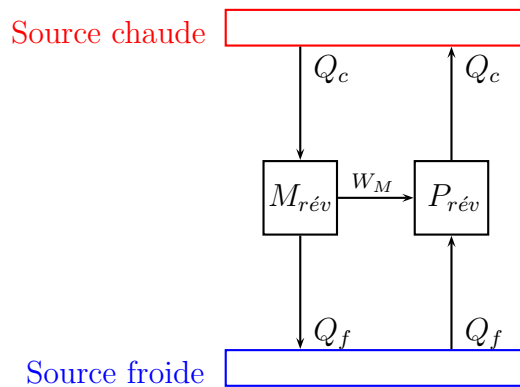


FIG 8

Deux machines réversibles peuvent-elles avoir deux rendements différents ?

Citons à nouveau Sadi Carnot :

« ... s'il était possible, par quelque méthode que ce fût, de faire produire au calorique une quantité de puissance motrice plus grande que nous ne l'avons fait par notre première série d'opérations, il suffirait de distraire une portion de cette puissance motrice pour faire remonter,

par la méthode qui vient d'être indiquée, le calorique du corps B au corps A, du réfrigérant au foyer, pour rétablir les choses dans leur état primitif et se mettre par-là en mesure de recommencer une opération entièrement semblable à la première et ainsi de suite : ce serait là, non seulement le mouvement perpétuel, mais une création indéfinie de force motrice... »

Imaginons deux machines réversibles effectuant un cycle moteur entre les mêmes sources de chaleur. A transfert de chaleur égal, la seconde fournit moins de travail que la première, $W_{M_2} < W_{M_1}$. Etant réversible, faisons-la fonctionner comme une pompe à chaleur. Elle n'utilise alors pas tout le travail fourni par l'autre machine pour restituer les sources chaude et froide dans leurs états initiaux. Du travail est créé à partir de rien, et selon Sadi Carnot, ceci est contraire « aux lois de la mécanique et à la saine physique. » En fait, il fait appel au premier principe de la thermodynamique, de conservation de l'énergie, qui à cette date n'est pas encore énoncé. Il conclue :

« On doit conclure que *le maximum de puissance motrice résultant de l'emploi de la vapeur est aussi le maximum de puissance motrice réalisable par quelque moyen que ce soit.* »

Par conséquent,

$$\begin{aligned} W_{M_1} &= W_{M_2} \\ -\frac{W_{M_1}}{Q_c} &= -\frac{W_{M_2}}{Q_c} \\ \eta_{M_1} &= \eta_{M_2} \end{aligned}$$

et l'on peut énoncer le théorème suivant :

Théorème 2. *Le rendement est le même pour toutes les machines réversibles fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur.*

Une machine réelle irréversible, peut-elle avoir un rendement supérieur à celui d'une machine réversible ?

Pour Sadi Carnot il va de soit que non, une machine réversible étant une machine parfaite.

Nous pouvons maintenant énoncer le théorème de Sadi Carnot :

Théorème 3. *Toutes les machines réversibles fonctionnant entre les deux mêmes sources de chaleur ont le même rendement, et ce rendement est supérieur à celui de n'importe quelle machine irréversible.*

8. L'ÉCHELLE DES TEMPÉRATURES THERMODYNAMIQUES

Le rendement des machines réversibles qui suivent le cycle de Carnot, appelé rendement de Carnot, est donc le rendement maximum possible de toutes les machines thermiques dithermes. Sadi Carnot énonce alors la proposition générale suivante :

« *La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en oeuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.* »

En effet, ce rendement maximal n'étant pas fonction de la machine utilisée, il ne peut être fonction que des températures des sources chaude et froide. Le rendement ne doit pas dépendre de l'échelle des températures choisie. En passant par exemple de Celsius à Fahrenheit le rendement doit être le même, par conséquent il doit exister une échelle absolue des températures. Une échelle absolue des températures ayant déjà été trouvée avec la notion de gaz parfait, nous emploierons le terme d'échelle thermodynamique des températures pour les distinguer. On montre à la fin de ce paragraphe que ces échelles sont confondues.

Nous sommes libre de choisir l'amplitude de l'unité des températures thermodynamiques, car le rendement n'ayant pas de dimension, il est obligatoirement le rapport de deux fonctions des températures. Par exemple, le rapport de deux températures en Celsius ne dépend que de la définition du zéro degré Celsius, mais pas de l'unité elle-même (100 unités entre l'eau qui gèle et l'eau qui bout, à la pression atmosphérique). En effet, on a :

$$\forall \alpha \neq 0, \quad \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{\alpha \times \theta_1}{\alpha \times \theta_2}$$

mais,

$$\forall \beta \neq 0, \quad \frac{\theta_1}{\theta_2} \neq \frac{\theta_1 + \beta}{\theta_2 + \beta}$$

Pour l'échelle thermodynamique des températures, nous choisirons la même amplitude d'unité que celle de l'échelle Celsius.

Nous pouvons simplifier l'expression du rendement en nous servant de la notion d'énergie interne. D'après la relation (1) :

$$\Delta U_{cycle} = 0$$

Or l'énergie interne peut varier de deux façons, par échange de travail ou transfert de chaleur :

$$\begin{aligned} W + Q_c + Q_f &= 0 \\ W &= -Q_c - Q_f \end{aligned}$$

par conséquent,

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} \\ &= 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \end{aligned}$$

Les transferts de chaleur Q_f et Q_c étant de signes contraires, on a aussi :

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

Cherchons maintenant l'expression des transferts de chaleur en fonction des températures. Nous allons nous servir du fait que pour toute machine réversible, il ne peut y avoir qu'un seul rendement possible entre deux sources de chaleur, une chaude à θ_1 et une froide à θ_3 . On imagine une source de chaleur intermédiaire, à la température θ_2 , telle que $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$. Soient trois moteurs réversibles, A , B , et C , fonctionnant entre ces sources (voir figure 9). Si l'on suppose que Q_1 est le même en entrée des moteurs A et C , alors il faut que Q_3 soit aussi le même en sortie des moteurs B et C . Nous avons vu que dans le cas contraire, en faisant fonctionner A et B , ou C , en pompe à chaleur, nous pourrions créer du travail à partir de rien.

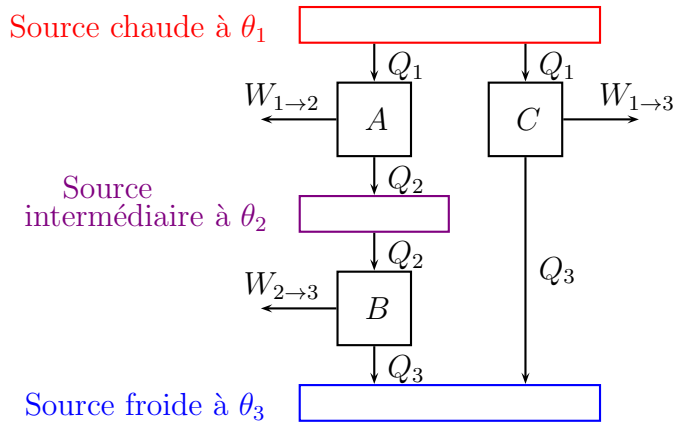


FIG 9

Le rendement de Carnot n'étant fonction que des températures des sources de chaleur, on a pour chaque moteur réversible :

$$\begin{aligned} \eta_A &= 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \\ &= 1 - \psi(\theta_1, \theta_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_B &= 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_2|} \\ &= 1 - \psi(\theta_2, \theta_3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_C &= 1 - \frac{|Q_3|}{|Q_1|} \\ &= 1 - \psi(\theta_1, \theta_3) \end{aligned}$$

De plus,

$$\frac{|Q_3|}{|Q_1|} = \frac{|Q_3||Q_2|}{|Q_2||Q_1|}$$

ce qui implique :

$$\psi(\theta_1, \theta_3) = \psi(\theta_1, \theta_2) \times \psi(\theta_2, \theta_3)$$

La température θ_2 n'est pas présente dans le membre de gauche. Pour qu'elle ne le soit pas non plus dans celui de droite, on pose :

$$\begin{aligned}\psi(\theta_1, \theta_2) &= \frac{F(\theta_1)}{F(\theta_2)} \\ \psi(\theta_2, \theta_3) &= \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_3)}\end{aligned}$$

ainsi θ_2 disparaîtra du produit $\psi(\theta_1, \theta_2) \times \psi(\theta_2, \theta_3)$. Par conséquent,

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{F(\theta_f)}{F(\theta_c)}$$

où l'on rappelle que les températures θ_f et θ_c des sources de chaleur sont exprimées en degrés Celsius. Pour conserver l'amplitude des unités Celsius, Lord Kelvin propose la fonction suivante :

$$F(\theta) = \theta + \beta$$

où β est le zéro de l'échelle thermodynamique exprimé dans l'échelle Celsius. Pour trouver la valeur de ce zéro dans l'échelle Celsius, on construit une machine quasi réversible, puis on calcule son rendement en mesurant le rapport Q_f/Q_c lors d'un cycle moteur. Le rendement maximal prend alors l'expression suivante :

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \\ &= 1 - \frac{\theta_f + \beta}{\theta_c + \beta}\end{aligned}$$

et l'on a,

$$\begin{aligned}\frac{\theta_f + \beta}{\theta_c + \beta} &= 1 - \eta \\ \theta_f + \beta &= \theta_c + \beta - \eta\theta_c - \eta\beta\end{aligned}$$

soit,

$$\begin{aligned}\eta\beta &= \theta_c - \eta\theta_c - \theta_f \\ \beta &= \frac{\theta_c - \theta_f}{\eta} - \theta_c\end{aligned}$$

Pour une telle machine fonctionnant entre les températures $\theta_c = 100^\circ\text{C}$ et $\theta_f = 0^\circ\text{C}$, le rendement max mesuré est de 0,26799. On obtient alors,

$$\beta = \frac{100}{0,26799} - 100$$

$$\beta = 273,15^\circ\text{C}$$

L'échelle des températures thermodynamiques, notée T , exprimée en Kelvin (K), est donc définie par :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15^\circ\text{C}$$

Le rendement maximal s'exprime alors par :

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Le rendement ne pouvant être supérieur à l'unité, T_f et T_c doivent toujours être de même signe. Pour $\theta = 0^\circ\text{C}$, nous avons $T = 273,15\text{K}$, les températures thermodynamiques sont donc positives :

$$T(\text{K}) \geq 0$$

$$\theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15^\circ\text{C} \geq 0$$

$$\theta(^{\circ}\text{C}) \geq -273,15^\circ\text{C}$$

Par conséquent, le zéro de cette échelle des températures, $T = 0\text{K}$, vaut $-273,15^\circ\text{C}$. Elle se confond donc avec l'échelle des températures absolues du paragraphe 2.

9. ENTROPIE

9.1. Inégalité de Clausius.

Nous avons montré au paragraphe précédent que pour un cycle réversible, nous avons l'égalité :

$$1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

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

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0 \tag{2}$$

Pour un cycle irréversible :

$$\eta_{irr} < \eta_{rév}$$

$$1 + \frac{Q_f}{Q_c} < 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

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

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

On peut énoncer l'inégalité de Clausius :

Pour tout cycle de machine fonctionnant entre deux sources de températures, la relation suivante est toujours vérifiée :

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 \quad (3)$$

l'égalité ayant lieu pour une machine réversible.

9.2. Relation de Clausius.

Soit un cycle quelconque avec évolution continue de la température du milieu ambiant, et transfert continu de chaleur. Nous allons montrer que pour les échanges de travail et de chaleur, on peut remplacer ce cycle par une somme infinie de cycles de Carnot, réversibles ou non. Dans le diagramme $p = f(V)$ de Clapeyron, représentons ce cycle quelconque, ainsi que n cycles de Carnot. Les isothermes sont représentées en rouge et les adiabatiques en bleu :

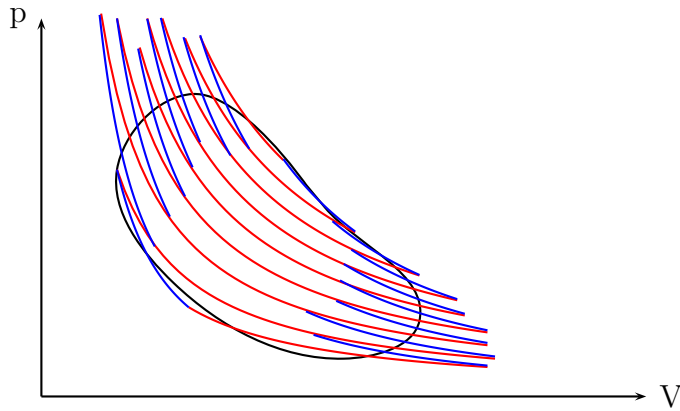


FIG 10

Le travail a pour expression,

$$W = - \int p_{ext} dV$$

où le signe négatif est dû à la convention choisie d'un système égoïste : lorsque dV est positif, le gaz fournit du travail au milieu extérieur, du point de vue du gaz c'est une perte. Pour toute transformation représentée dans le diagramme de Clapeyron, le travail est visualisé par l'aire sous la courbe. Selon que la transformation a lieu dans le sens des V croissants ou décroissants, le travail est négatif ou positif. Pour un cycle on soustrait les deux aires sous les deux courbes qui vont du

point de volume minimal au point de volume maximal. Le travail est par conséquent égal à l'aire du cycle. Pour que le cycle quelconque et l'ensemble des cycles de Carnot soient équivalents du point de vue des échanges de travail, on trace l'ensemble des cycles de telle sorte que la somme des aires soit égale à l'aire du cycle de départ. De plus, d'après (1), la variation d'énergie interne est nulle pour tout cycle :

$$\begin{aligned}\Delta U_{cycle} &= 0 \\ W &= -Q\end{aligned}$$

Par conséquent, si les échanges de travail sont égaux dans les deux représentations, les transferts de chaleur seront aussi égaux.

Pour chacun des n cycles, nous avons d'après (3) :

$$\forall j = 1 \dots n, \quad \frac{Q_{j+1}}{T_{j+1}} + \frac{Q_j}{T_j} \leq 0$$

où nous avons $n + 1$ sources de chaleur. Si l'on fait la somme sur les n cycles,

$$\sum_{j=1}^n \left(\frac{Q_{j+1}}{T_{j+1}} + \frac{Q_j}{T_j} \right) \leq 0$$

l'égalité ayant lieu si les n cycles sont réversibles.

Faisons tendre n vers l'infini. Pour un cycle infinitésimal $T_j \approx T_{j+1}$, et les transferts de chaleur Q_j et Q_{j+1} étant de signe opposé, nous avons :

$$\frac{Q_{j+1}}{T_{j+1}} + \frac{Q_j}{T_j} = \frac{\delta Q}{T_j}$$

Pour la somme infini de tous les cycles, c'est à dire pour le cycle quelconque de départ,

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{source}} \leq 0$$

l'égalité ayant lieu pour un cycle réversible. T_{source} est la température variable de la source avec laquelle le gaz est en contact à chaque instant. Ceci constitue la *relation de Clausius*.

9.3. Une nouvelle fonction des variables d'état.

Cas des transformations réversibles.

Soit un cycle ABA réversible, allant de A à B par le chemin (I), puis de B à A par le chemin (II).

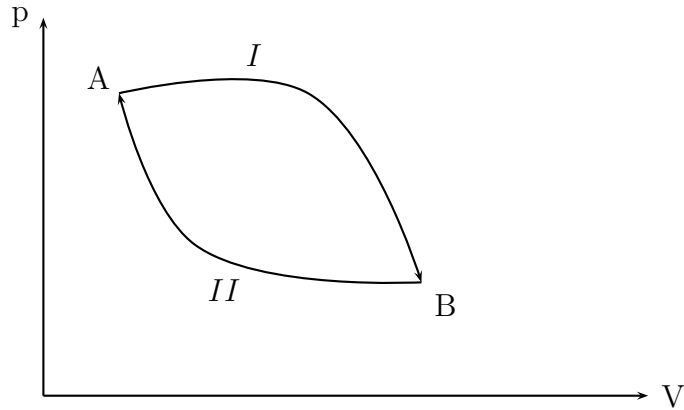


FIG 11

Nous avons alors :

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = 0$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} + \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = 0$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = - \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

Le cycle étant réversible, le chemin (II) l'est aussi,

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}} = \int_{A(II)}^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

Pour une transformation réversible, $\int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$ ne dépend pas du chemin suivi. C'est donc une fonction des variables d'état du système.

$\frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$ est donc une différentielle totale exacte et $\frac{1}{T_{\text{source}}}$ est un facteur intégrant² de $\delta Q_{\text{rév}}$. Cette différentielle totale exacte est notée dS , et l'on a la définition suivante :

Définition 9.1. *La fonction des variables d'état S , appelée entropie, est telle que sa différentielle s'écrive :*

$$dS \triangleq \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

où dS est donc toujours prise sur une transformation réversible. Sa variation s'écrit :

$$S_B - S_A \triangleq \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{source}}}$$

S est définie à une constante additive près, mais sa variation $S_B - S_A$, notée ΔS , est toujours parfaitement déterminée.

2. Voir Differentielle totale exacte.pdf

Pour un cycle, la variation d'entropie est nulle sans qu'elle soit constamment nulle. Elle est positive si le système reçoit de la chaleur, négative s'il en cède.

Cas des transformations irréversibles.

Considérons un cycle irréversible formé d'une transformation aller de A à B irréversible (I), et d'une transformation retour de B à A réversible (II). Nous avons alors :

$$\oint \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} < 0$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} + \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{rév}}{T_{source}} < 0$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} < - \int_{B(II)}^A \frac{\delta Q_{rév}}{T_{source}}$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} < \int_{A(II)}^B \frac{\delta Q_{rév}}{T_{source}}$$

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} < S_B - S_A$$

que l'on peut aussi écrire :

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

Pour calculer la variation d'entropie d'une transformation irréversible entre les états A et B , on imagine une transformation réversible entre ces deux mêmes états. La variation d'entropie d'une transformation est indépendante de son caractère réversible ou non. Sa valeur ne dépend que des points A et B . Nous avons :

$$S_B - S_A = \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} + \text{terme positif}$$

Ce terme positif tend vers zéro lorsque la transformation se rapproche de la réversibilité. Il mesure donc le degré d'irréversibilité de la transformation. On l'appelle entropie irréversible, et on le note S_i .

δQ_{irr} étant la chaleur échangée entre le système et les sources de chaleur, il en va de même pour le terme $\int \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$ qui est un échange. On l'appelle entropie d'échange, et on le note S_e :

$$S_{e_{A \rightarrow B}} \triangleq \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}}$$

Avec ces notations, nous avons :

$$\Delta S = S_e + S_i$$

où, quelle que soit la transformation, $S_i > 0$.

9.4. Accroissement d'entropie d'un système isolé.

Soit un système isolé, $\delta Q = 0$, évoluant irréversiblement d'un état initial A à un état final B :

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T_{source}} = 0$$
$$S_e = 0$$
$$\Delta S = S_i$$

son entropie augmente avec le temps. L'entropie irréversible est donc créée dans le système, puisqu'il est isolé. L'univers étant un système isolé, Clausius énonce :

L'énergie de l'univers est constante.

L'entropie de l'univers tend vers un maximum.

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation, le deuxième principe est un principe d'évolution. Le premier principe ne permet pas de décider si une transformation irréversible, donc réelle, est possible ou non. Pour qu'elle le soit, l'entropie du système global doit augmenter.

E-mail address: o.castera@free.fr

URL: <http://o.castera.free.fr/>