# 2.5. Entropie.

## 1. Le sens d'une transformation spontanée.

La reconnaissance dans les années 1840 du principe d'équivalence entre chaleur et travail, rapidement appelé premier principe, a ouvert une période de grande fécondité conceptuelle durant les années 1850 et 1860. Clausius et Thomson ont mis en évidence une grandeur d'état caractéristique appelée énergie interne et ont rectifié la démonstration du théorème du rendement maximum de Carnot, aboutissant presque naturellement à la notion de température absolue indépendante de tout corps thermométrique particulier.

Une dernière tranche de travail restait à accomplir. Elle fut en grande partie l'œuvre de Clausius. Le principe d'équivalence reposait sur une grandeur conservative attachée au système étudié, l'énergie, qui restait constante lorsque ce système se trouvait isolé de tout contact mécanique ou thermique. Mais l'isolation totale n'empêche pas les systèmes observés de subir des transformations internes. On sait bien q'un système comportant des zones avec des différences de température, de pression, de composition, etc va évoluer tout en étant isolé de toute influence extérieure: son état initial hétérogène va se transformer dans le sens de la réduction puis la suppression des disparités. Par contre, on n'observe jamais l'évolution inverse: une fois que son équilibre interne est atteint, un système ne crée pas spontanément des hétérogénéités.

L'idée fut alors de rechercher s'il existait une grandeur d'état liée à l'évolution d'un système hors équilibre, rôle que ne pouvait pas jouer l'énergie. Or, les deux principes de Carnot et d'équivalence contenaient une telle grandeur, il suffisait simplement … de la trouver. C'est ce qu'a réalisé Clausius par un raisonnement dont la première exposition se trouve dans son mémoire n°4 de 1854 (traduit en français par Folie). On reprend ici les étapes successives du développement de Clausius en aménageant sa présentation parfois un peu difficile à suivre.

## 2. L'entropie, fonction d'état.

Nous avons établi précédemment la relation suivante caractéristique du fonctionnement d'une machine fonctionnant entre deux sources thermiques

$$Q_{froid} / Q_{chaud} \geq T_{froid} / T_{chaud}$$

l'égalité étant obtenue dans le cas réversible.

On peut modifier cette relation en appliquant la convention de signe dite algébrique qui consiste à compter comme positive toute quantité énergétique (chaleur ou travail) reçue par le système et comme négative si c'est le système qui la cède.

Cette convention permet d'écrire la relation précédente sous a forme symétrique

$$Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 \leq 0$$

sans même avoir à spécifier quelle est la source chaude et quelle est la froide. (démonstration dans l'Annexe 1).

Or, cette relation s'étend à une machine polytherme, c'est-à-dire fonctionnant avec un nombre quelconque de sources thermiques de températures $T_1$, $T_2$, $T_3$, etc:

$$Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 + Q_3 / T_3 + \ldots \leq 0$$

qu'on écrira sous la forme condensée (*n* représente le nombre de sources)

(1) $$\Sigma_{i=1}^{i=n} Q_i/T_i \leq 0$$

Clausius désigne les quotients Q/T par le terme d'élément de transformation. Dans son mémoire n°4, il établit la relation (1) d'une façon plus intuitive que rigoureuse, mais on peut la démontrer assez facilement en faisant usage du principe d'impossibilité de Carnot (Annexe 2).

Clausius poursuit son raisonnement en imaginant une machine en relation avec une infinité de sources thermiques, situation qui correspondrait à une source de température variable. En d'autres termes, le cycle d'une telle machine est constitué de trajets élémentaires (c'est-à-dire infiniment petits) durant lesquels elle reçoit une quantité élémentaire de chaleur $\delta Q$ de la source à la température *T*. Mais il faut désormais utiliser la notation différentielle $\delta Q/T$ adaptée aux trajets élémentaires. Dans ces conditions, l'extension de la relation (1) à une machine fonctionnant avec une source thermique d'intensité variable prend la forme intégrale $\int_{(C)} \delta Q/T \leq 0$, (C) désignant le cycle parcouru, c'est-à-dire un trajet fermé dans l'espace des états.

Attirons l'attention sur le fait que dans l'élément différentiel $\delta Q/T$ , *T* n'est pas la température du corps, laquelle peut être différente en ses différentes parties, mais la température de la source, qu'on appellera la température externe, variable d'un état à l'autre du cycle. Désignons-là plutôt par $T_{ext}$ et écrivons la relation sous la forme

(2) $\int_{(C)} \delta Q/T_{ext} \leq 0$

Cette relation est valable pour tout cycle, réversible ou non.

Pour un cycle parcouru de façon réversible, on a l'égalité et on sait qu'alors, le corps est homogène, sa température est la même partout, soit *T*, et elle est égale pour tout état du cycle à la température externe. La relation (2) prend donc une forme particulière dans le cas d'un cycle réversible:

(3) $\int_{(C)} \delta Q/T = 0$

Fixons-nous un état de référence $E_0$ et considérons un état *E* tel qu'il existe un trajet réversible ($T_1$) partant de $E_0$ pour atteindre *E*. L'expression $\int_{(T1)} \delta Q/T$ a donc un sens. Supposons qu'il en existe un autre ($T_2$) joignant les mêmes états $E_0$ et *E*. Puisqu'il s'agit d'états réversibles, le sycle formé par le trajet ($T_1$) suivi de l'inverse du trajet ($T_2$) est un cycle réversible, ce qui, d'après (3), nous conduit à la relation

$$\int_{(T1)} \delta Q/T + [-\int_{(T2)} \delta Q/T] = 0 \quad => \quad \int_{(T1)} \delta Q/T = \int_{(T2)} \delta Q/T$$

On vient donc de démontrer que l'intégrale $\int \delta Q/T$ prise sur un trajet conduisant de l'état référent $E_0$ à un état *E* par un trajet réversible est indépendante du trajet réversible utilisé. On met donc en évidence l'existence d'une fonction d"état S(E) définie pour tout état accessible à partir de $E_0$ par un trajet réversible

$$S(E) = \int_{E0}^{E} \delta Q/T$$

A priori, cette fonction d'état *S* est définie pour l'ensemble des états accessibles par un chemin réversible à partir d'un état $E_0$ particulier. On peut se poser la question suivante: aboutirait-on à la même fonction si on prenait un autre état de référence ? C'est une question théorique que nous aborderons ultérieurement, Clausius ne semble pas se l'être posée, du moins formellement. La fonction *S* est définie à une constante additive près, l'état de référence définissant la valeur zéro de cette fonction. En terme mathématique, la différentielle $\delta Q/T$ est une différentielle totale puisque c'est la différentielle *dS* de la fonction d'état *S*.

Clausius consacre son mémoire n°n°9 de 1865 à la nature et aux propriétés de cette fonction. C'est dans ce mémoire (p.411) qu'il donne le nom d'entropie à cette fonction, d'après le mot grec *tropé* (transformation), voulant se rapprocher du mot énergie utilisé par Thomson pour désigner la somme des quantités de de chaleur et de travail reçus par un corps au cours d'une transformation. Pour Clausius, l'énergie est le contenu de chaleur et de travail (*Wärm - und Werkinhalt*) tandis que l'entropie est le contenu de transformation (*Werwandlungsinhalt*).

**3. Les propriétés de l'entropie.**

Considérons deux états $E_1$ et $E_2$ du système étudié. On peut les relier par un chemin réversible (R) et un chemin quelconque (S). Pour chaque état du chemin (S), une température extérieure $T_{ext}$ est définie. Pour le chemin réversible (R), cette température extérieure coïncide avec la température *T* du système. Posons

$A = \int_{E1}^{E2} \delta Q_S / T_{ext}$ par le chemin (S)

$B = \int_{E1}^{E2} \delta Q_R / T_{ext} = \int_{E1}^{E2} \delta Q_R / T = S(E_2) - S(E_1)$ par le chemin (R)

où S(E) désigne l''entropie à l'état *E*.

Pour le cycle formé de (S) et de l'inverse de (R), la relation (2) s'applique:

$A - B \leq 0$

soit $S(E_2) - S(E_1) \geq \int_{E1}^{E2} \delta Q_S / T_{ext}$

La variation d'entropie entre deux états est supérieure ou égale à l'intégrale de $\delta Q_S / T_{ext}$ le long d'une transformation quelconque du corps, l'égalité correspondant à une transformation réversible.

Si les deux états sont infiniment rapprochés, on obtient

$\delta Q_S / T_{ext} \leq \delta Q_R / T$

Mais $\delta Q_R / T$ est la différentielle totale *dS* de l'entropie *S*. On aboutit donc à la relation fondamentale

(4) $dS \geq \delta Q_S / T_{ext}$

Autrement dit, si le système reçoit une quantité de chaleur δQ d'une source thermique portée à la température $T_{ext}$, la variation élémentaire de l'entropie obéit à l'inégalité (4).

Mieux. Considérons un système qui reste homogène en température même lors d'un processus irréversible. Ce n'est évidemment pas possible pour un système réel, mais un tel système peut constituer une approche de modélisation parfaitement acceptable. Puisque la chaleur va du chaud vers le froid, nous avons les possibilités suivantes, *T* représentant la température du système.

$T_{ext} > T$ et $\delta Q_S > 0$ (irréversible)

$T_{ext} < T$ et $\delta Q_S < 0$ (irréversible)

$T_{ext} = T$ et $\delta Q_S = \delta Q_R$ quelconque (réversible)

Dans tous les cas, on a $\delta Q_S / T_{ext} \geq \delta Q_S / T$, l'égalité correspondant au cas réversible. On en tire l'inégalité suivante

(5) $dS \geq \delta Q / T$

Une autre conséquence est que dans un système thermiquement isolé (δQ=0), la relation (4) montre que l'entropie ne peut pas décroître. Elle atteint son maximum lorsque le système atteint un état d'équilibre.

**Annexe 1. Forme symétrique des cycles dithermes.**

Commençons par quelques rappels sur les cycles dithermes.

Précédemment, nous avons établi (théorème de Carnot) que pour un cycle ditherme, le rendement avait pour expression

$$r = W/Q_{chaud}$$

$Q_{chaud}$ est la chaleur reçue de la source chaude, $Q_{froid}$ celle cédée à la source froide, *W* est le travail produit au cours du cycle. L'application du principe d'équivalence donne

$$r = (Q_{chaud} - Q_{froid}) / Q_{chaud} = 1 - Q_{froid}/Q_{chaud}$$

Le rendement est maximum pour un fonctionnement réversible, maximum qui ne dépend que des deux températures. Pour un cycle de Carnot (cycle ditherme réversible), le rendement est égal au rendement maximum, ce qui conduit à la relation

$$r_{max} (t_{chaud}, t_{froid}) = 1 - Q_{froid}/Q_{chaud}$$

où les températures ont d'abord été exprimées dans l'échelle de température [t] centigrade Celsius. Mais la relation ci-essus a conduit à la température thermodynamique [T] définie par la loi de proportionnalité valable en réversible

$$T_{froid}/T_{chaud} = Q_{froid}/Q_{chaud}$$

ce qui permet de raccorder les échelles [t] et [T]

$$r_{max} (T_{chaud}, T_{froid}) = 1 - T_{froid}/T_{chaud}$$

L'inégalité $r \leq r_{max}$ prend la forme générale (réversible ou non)

$$1 - Q_{froid}/Q_{chaud} \leq 1 - T_{froid}/T_{chaud}$$

qu'on transforme facilement en

$$Q_{chaud}/T_{chaud} - Q_{froid}/T_{froid} \leq 0$$

l'égalité correspondant à un cycle réversible.

Or, jusqu'ici, nous avons représenté les échanges de chaleur par des quantités arithmétiques, donc positives, en précisant si la source cède de la chaleur à l'agent (cas de la source chaude en cycle direct) ou si c'est l'agent qui en cède à la source (cas de la source foide en cycle direct). Dans ce qui suit, nous adoptons une autre convention, dite algébrique, pour les échanges de chaleur comme ceux de travail:

- une quantité de chaleur ou un travail absorbé ou reçu par le système est compté positivement (l'énergie du système augmente);
- une quantité de chaleur ou un travail cédé ou fourni par le système est compté négativement (l'énergie du système diminue).

Avec cette convention (pour un cycle direct), $Q_{chaud}$ reste positif mais $Q_{froid}$ devient négatif: le système reçoit de la chaleur de la source chaude et en cède à la source froide. C'est évidemment le contraire s'il s'agit d'un cycle inverse. La relation prend la forme symétrique

$$Q_{chaud}/T_{chaud} + Q_{froid}/T_{froid} \leq 0$$

qu'on peut même écrire sous la forme

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$$

sans qu'il soit besoin de préciser quelle est la température chaude ou la température froide.

**Annexe 2. Relation des cycles polythermes.**

En adoptant la convention algébrique, on a vu que pour un cycle ditherme fonctionnant entre les températures $T_1$ et $T_2$, on a la forme symétrique

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0$$

l'égalité étant obtenue dans le cas d'un cycle réversible. Clausius, sans trop détailler sa démonstration, a étendu dans son mémoire n°4 de 1854 cette relation aux machines polythermes, onctionnant avec un nombre quelconque de sources thermiques. Divers auteurs ont proposé des démonstrations plus complètes (Moutier 1885 p.166-167). En voici une inspirée de Bruhat (1962 p.98 §36).

Considérons un cycle d'une machine polytherme (réversible ou non) *M* dont un cycle est constitué par *n* isothermes à la température $T_i$ et autant d'adiabatiques allant, pour n-1 d'entre elles respectivement de $T_i$ à $T_{i+1}$ et pour la dernière de $T_n$ à $T_1$. Pour chaque isotherme (indice *i*), la machine reçoit une quantité de chaleur $Q_i$ (ou fournit la quantité - $Q_i$).

Soit une source à température $T_0$ plus chaude que chacune des températures $T_i$. Pour chaque indice *i*, on considère une machine ditherme réversible $M_i$ fonctionnant entre la source chaude $T_0$ et la source froide $T_i$. La machine $M_i$, qui décrit donc un cycle de Carnot, est réglée de telle façon que la chaleur $Q_{Mi}$ qu'elle absorbe sur l'isotherme $T_i$ soit l'opposé de celle qu'absorbe la machine polytherme *M* sur la même isotherme, soit $Q_{Mi} = -Q_i$. Cela signifie que

- si $Q_{Mi} > 0$, la machine $M_i$ fonctionne en direct: l'isotherme froide est décrite dans le sens négatif des volumes, l'agent fournit de la chaleur et se comprime, donc reçoit du travail;
- si $Q_{Mi} < 0$, la machine $M_i$ fonctionne en inverse: l'isotherme froide est décrite dans le sens positif des volumes, l'agent reçoit de la chaleur et se dilate, donc fournit du travail.

On impose donc à chaque machine $M_i$ l'échange de chaleur $Q_i$ sur son isotherme froide $T_i$. Appelons $Q_{i0}$ son échange de chaleur sur l'isotherme chaude $T_0$.

Formons maintenant une machine complexe M* qui associe la machine polytherme *M* et les *n* machine dithermes $M_i$ et appelons $Q_{tot}$ la chaleur totale reçue (algébriquement) par le système. Chaque isotherme i est parcourue une fois dans un sens et une fois dans l'autre avec les échanges de chaleur $Q_i$ et $Q_{Mi} = - Q_i$ qui s'annulent. Donc la machine complexe M* est en réalite monotherme puisqu'elle n'échange de la chaleur q'avec la source $T_0$. On a donc

$$Q_{tot} = \Sigma Q_{i0}$$

==

La machine M* étant monotherme, elle ne peut pas fournir du travail, donc elle ne peut pas recevoir de la chaleur. On a donc

$$\Sigma Q_{i0} \geq 0$$

l'égalité correspondant au cas réversible. Or, pour chaque machine ditherme réversible *i*, on a

$$Q_{Mi}/T_i + Q_{i0}/T_0 = 0$$

soit $\Sigma Q_{Mi}/T_i = (\Sigma Q_{i0})/T_0$ => $- \Sigma Q_i/T_i = - (\Sigma Q_{i0})/T_0$

d'où la relation définitive pour un cycle polytherme

$$\Sigma Q_i/T_i \leq 0$$

l'égalité correspondant au cas réversible.

==

La machine M* étant monotherme, elle ne peut pas fournir du travail, donc elle ne peut pas recevoir de la chaleur. On a donc

$$Q_{tot} \leq 0 \quad => \quad \Sigma Q_{i0} \leq 0$$

l'égalité correspondant au cas réversible. Or, pour chaque machine ditherme réversible *i*, on a

$$Q_{Mi}/T_i + Q_{i0}/T_0 = 0$$

soit (puisque pour chaque *i* on a $Q_i = - Q_{Mi}$)

$$Q_i/T_i = Q_{i0}/T_0 \quad => \quad \Sigma Q_i/T_i = (\Sigma Q_{i0})/T_0$$

d'où (puisque $\Sigma Q_{i0} \leq 0$) la relation définitive pour un cycle polytherme

$$\Sigma Q_i/T_i \leq 0$$

l'égalité correspondant au cas réversible.

La relation vient donc d'être démontrée pour une machine polytherme en relation avec au moins 3 températures. On a montré à l'annexe précédente qu'elle est valable pour 2 températiures. On notera que pour un cycle monotherme (une seule source), la relation découle directement du principe d'imlpossibilité de Carnot puisque dans ce cas la machine ne peut fournir du travail et ne peut donc que recevoir de la chaleur: $Q_1 \leq 0$ et donc $Q_1/T_1 \leq 0$.

Ainsi, la relation $\Sigma Q_i/T_i \leq 0$ est valable quel que soit le nombre de sources thermiques n > 0

**Bibliographie.**

*) (1854) **Rudolf Clausius** *Uber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mecanischen Wärmetheorie* Annalen der Physik 1854 vol.93 p.481--506.
traduit en français par F. Folie 1868 *Sur une forme nouvelle du second théorème principal de la théorie mécanique de la chaleur* (p.131-160 mémoire IV).
*) (1863) **Rudolf Clausius** Annal. de Pogg. 1863 t.CXX p.426.
traduit en français par F. Folie 1868 *Sur un axiome de la théorie mécanique de la chaleur* (p.310-345 mémoire VII).
*) **François Folie** *Théorie mécanique de la chaleur par R. Clausius* (Eugène Lacroix, Paris 1868).
*) [Moutier 1885] **Jules Moutier** *La thermodynamique et ses principales applications* (Gauthier-Villars 1885).
*) [Bruhat 1962] **Georges Bruhat** *Thermodynamique* (5ème édition, Masson 1962).