

THERMODYNAMIQUE : NOTIONS HISTORIQUES

Extrait de l'ouvrage « une petite histoire de la physique » d'Isabelle DESIT-
RICARD

La thermodynamique est une science récente puisqu'elle ne s'est vraiment développée qu'au dix-neuvième siècle au moment de la révolution industrielle anglaise. La machine à vapeur, dont le premier brevet avait été déposé par James Watt dès 1769, transformait l'énergie thermique produite par la combustion du charbon en travail mécanique. Les physiciens de l'époque se sont efforcés de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de son fonctionnement. C'est cela qui les poussa à s'intéresser au concept de chaleur qui jusque là n'avait jamais été correctement étudié.

Température, thermométrie

Alors que très tôt dans son histoire l'homme s'est révélé capable de mesurer des distances ou des durées, il lui a longtemps été impossible d'évaluer quantitativement une température. Les expériences qu'il était susceptible d'effectuer pour étudier les phénomènes thermiques étaient donc considérablement limitées. La thermométrie a progressé très lentement, et les avancées dans ce domaine étaient d'autant plus freinées que les esprits ne s'accordaient pas sur la nature de la grandeur mesurée. Le langage courant qui qualifie de « chaud » un objet dont la température est élevée, témoigne de la confusion qui a longtemps régné dans les esprits entre la notion de chaleur et celle de température.

Contrairement au domaine de la mécanique où les Grecs avaient été capables de clarifier certaines notions, leur contribution à l'étude théorique des phénomènes thermiques a été relativement limitée. Ainsi Aristote considérait-il que le chaud et le froid, tout comme le sec et l'humide constituaient les qualités caractéristiques des éléments de notre monde. Mais si les Grecs n'ont pas été de bons théoriciens de la chaleur, ils ont en revanche élaboré des techniques de comparaison de température. Jusqu'aux travaux de Philon de Byzance (vers 250 av JC) et de Héron d'Alexandrie (vers 100 av JC), l'appréciation de la température d'un corps était en effet purement subjective. Grâce aux thermoscopes que ces derniers avaient conçus, il était enfin devenu possible d'apprécier de façon objective les différences de température. Le fonctionnement de ces thermoscopes reposait sur la dilatation d'une certaine quantité d'air, qui provoquait le déplacement d'un certain volume d'eau. Mais contrairement aux thermomètres dont ils sont incontestablement les ancêtres, ces thermoscopes ne

permettaient pas de mesurer les températures : non seulement ils n'étaient pas gradués, mais leurs concepteurs n'avaient pas d'idée précise sur la grandeur susceptible d'être mesurée.

Le thermoscope de Héron sombra dans l'oubli jusqu'à ce qu'à la Renaissance les textes grecs de ce dernier soient redécouverts. C'est ainsi qu'un médecin istrien, Santorio Santorio le réactualisa pour suivre l'évolution de l'état de fièvre de ses patients. Mais les inconvénients d'un tel thermoscope apparurent bientôt. Les travaux de l'Italien Evangelista Torricelli avaient permis de mieux comprendre la notion de pression. Ainsi, dès le dix-septième siècle, disposait-on de baromètres. On savait donc que la pression atmosphérique variait d'un jour à l'autre. Il en était de même pour la pression de l'air contenue dans les thermoscopes qui était en équilibre avec l'air atmosphérique. En outre, les travaux du physicien Anglais Boyle en 1662 et ceux du Français Mariotte en 1671 avaient révélé qu'à température constante le volume d'une masse donnée de gaz était inversement proportionnelle à sa pression. Le thermoscope auquel nous nous intéressons ne fournissait donc pas les mêmes résultats suivant la pression atmosphérique du jour où on l'utilisait ! Il fallait donc chercher une autre solution.

Tant que l'on ne trouva pas le moyen de construire un thermomètre à gaz précis, on employa des fluides thermométriques liquides. Il s'agissait de trouver des liquides qui se dilataient suffisamment pour limiter la taille des instruments utilisés. C'est ainsi que l'eau, puis l'alcool en 1654 et enfin le mercure en 1717 furent utilisés à l'intérieur des thermomètres. Mais si les mesures étaient enfin reproductibles, tous les problèmes n'étaient pas pour autant réglés. Ainsi, ces thermomètres ne fonctionnaient plus lorsque l'on se trouvait en dessous de la température de solidification ou au-dessus de la température de vaporisation du liquide utilisé. L'eau fut donc assez rapidement abandonnée. D'autres questions apparurent lorsque l'on tenta de graduer ces thermomètres. En 1665, l'Anglais Hooke envisagea de fixer le zéro d'un thermomètre à esprit de vin au point de fusion de la glace et de définir le degré comme le millième du volume initial d'esprit-de-vin. Au siècle suivant Réaumur proposa un thermomètre basé sur le même principe. Daniel Gabriel Fahrenheit utilisa quant à lui deux points fixes de température. Le premier était celui de fusion de la glace (32 degrés Fahrenheit). Le second celui du sang dans le corps humain, auquel il attribuait la valeur 96 degrés Fahrenheit. Cette échelle est encore utilisée dans de nombreux pays anglo-saxons. Ce n'est qu'en 1741 que l'échelle centésimale apparut : le Suédois Anders Celsius considéra le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau comme points fixes et divisa en 100 degrés l'intervalle séparant ces deux points. Il repéra par 100°C la fusion de la glace et par 0°C l'ébullition de l'eau. C'est l'inverse qui est effectué de nos jours dans les pays qui n'utilisent pas l'échelle Fahrenheit.

Ainsi, au milieu du dix-huitième siècle, savait-on enfin mesurer une température pourvu que celle-ci reste comprise entre celle de solidification et celle de vaporisation du liquide thermométrique. Une difficulté n'était cependant pas réglée : les différents liquides utilisés dans les thermomètres ne se dilataient pas de la même façon en fonction de la température. Pouvait-on dès lors définir de façon absolue une échelle de température ? Autrement dit existait-il une température indépendante du fluide thermométrique utilisé ? Nous verrons comment grâce aux avancées de la

thermodynamique, l'Écossais William Thomson, anobli en 1892 sous le nom de lord Kelvin of Largs, parvint à définir une telle échelle qui, aujourd'hui, est celle du système international d'unités.

Température, chaleur et énergie

Bien que toutes les questions ne fussent pas encore élucidées, l'état des connaissances en matière de thermométrie a permis aux physiciens du dix-huitième siècle de réaliser des expériences quantitatives pour étudier la chaleur. C'est dans ce contexte que Joseph Black entreprit de mélanger des quantités différentes de liquides à des températures distinctes. Les liquides qu'il mélangeait étaient isolés thermiquement du milieu extérieur. Black notait scrupuleusement la température d'équilibre dans chacun des cas qu'il étudiait. Il parvint ainsi à conclure que la chaleur constituait un terme d'échange qui passait spontanément d'un corps chaud (dont la température était plus élevée), vers un corps que nous qualifierions de froid (autrement dit de température plus basse). Black le premier a d'ailleurs montré qu'un corps pouvait recevoir de la chaleur même si sa température demeurait constante. Ce phénomène peut être notamment observé lorsqu'un corps pur change d'état. Ainsi la fusion de la glace qui s'effectue à 0°Celsius au niveau de la mer nécessite-t-elle un apport de chaleur qu'elle prendra dans le milieu où elle se trouve. Black a nommé « chaleur latente » l'énergie thermique échangée lors d'un changement d'état. C'est cette dénomination qui est encore utilisée aujourd'hui.

Si nous venons de parler de la chaleur comme d'un échange d'énergie, c'est pour utiliser un vocabulaire juste d'un point de vue physique. Il semble utile néanmoins de prévenir le lecteur de tout anachronisme : en cette fin de dix-huitième siècle, si les physiciens ont enfin distingué le concept de chaleur de celui de température, ce n'est pas pour autant qu'ils en ont compris la nature. Il faudra en effet attendre le dix-neuvième siècle pour que James Prescott Joule montre que la chaleur, tout comme le travail mécanique correspond à un transfert d'énergie. Ainsi en 1787, dans un ouvrage commun, Antoine Laurent de Lavoisier, Claude Berthollet, Louis Bernard Guyton de Morveau et Antoine François de Fourcroy écrivaient encore qu'il fallait « distinguer la chaleur (...) du principe matériel qui en (était) la cause. », et ils désignaient ce dernier par le terme de « calorique ». Ainsi, pendant quelques décennies les physiciens ont-ils cru qu'il existait une matière de la chaleur, véritable fluide répandu dans celle-ci qui aurait en outre la propriété de pénétrer facilement dans les corps chauds et aurait du mal à se faufiler à l'intérieur des corps froids ! Seuls quelques physiciens minoritaires tels Daniel Bernoulli et Pierre Simon de Laplace considéraient alors la chaleur comme le résultat de mouvements microscopiques d'agitation au sein de la matière. La théorie du calorique était presque uniformément reconnue et ce n'est que lorsque le premier principe de la thermodynamique sera énoncé, qu'on l'abandonnera définitivement.

Le premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique, qui traduit la conservation de l'énergie et l'équivalence entre le travail et la chaleur, a été énoncé pour la première fois en 1845. En 1840, quand le médecin allemand Robert Mayer en eut le premier

l'intuition, certains physiciens étaient encore partisans de la thèse du calorique. Selon eux la chaleur était propre à un corps et son importance traduisait la présence plus ou moins abondante dans ce dernier de la substance calorique. Certes dès la fin du dix-huitième siècle l'Américain Benjamin Thompson avait compris que le frottement pouvait engendrer de la chaleur et il avait multiplié les expériences pour ébranler l'hypothèse du calorique. Mais ses travaux, publiés en 1804 sous le titre « Mémoires sur la chaleur », n'avaient pas convaincu la communauté scientifique de l'époque.

Quand en 1840 Mayer commence ses réflexions, il s'intéresse au corps humain. Convaincu que la chaleur de ce dernier provient de la conversion de l'énergie chimique des aliments, il envisage de relier le concept de chaleur à celui d'énergie. Nous devons d'ailleurs préciser que ce dernier terme (du grec « ergon » qui signifie « action ») n'est apparu que très tard en physique, puisque c'est en 1807 que Thomas Young l'introduisit au cours de ses recherches d'optique. Certes les travaux de mécanique sur les « forces vives » au dix-huitième siècle avaient permis de progresser sur ce concept, mais l'étude des phénomènes énergétiques en physique et des échanges thermiques ont longtemps semblé décorrélés. Ainsi, c'est le terme de « force » et non le néologisme « énergie » que Mayer utilise lorsqu'il expose le principe général de conservation de celle-ci. Le premier principe dans sa formulation actuelle traduit le fait que pour tout système fermé (qui n'échange donc pas de matière avec le milieu extérieur), on peut définir une fonction proportionnelle à la quantité de matière, qui reste constante lorsque le système est isolé (c'est à dire lorsqu'il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur). Cette fonction appelée « énergie totale » est la somme de l'énergie cinétique macroscopique E_c du système, de son énergie interne U et de l'énergie potentielle E_p associée aux forces extérieures conservatives qui s'exercent sur lui : $E=U+ E_c + E_p$

Lorsque le système échange de l'énergie avec l'extérieur, ces échanges d'énergie peuvent revêtir deux formes : soit ils s'effectuent sous forme de travail mécanique W , qui constitue un échange d'énergie macroscopique, soit sous forme de chaleur Q . Ainsi la variation de l'énergie totale, que nous noterons ΔE vérifie-t-elle :

$$\Delta E = \Delta(U + E_c + E_p) = W + Q.$$

Tant que l'on ignorait que le travail et la chaleur étaient de même nature, ces deux grandeurs ne s'exprimaient pas dans la même unité. Ainsi, alors que la calorie était l'unité de chaleur, le kilogramme-mètre était celle du travail. Joule, le premier, quantifia le lien qui unissait ces deux grandeurs. Il avait entre autres comparé le travail fourni par une dynamo à la chaleur dégagée dans le circuit où celle-ci se trouvait. Il trouva que la calorie valait environ 0,45 kilogramme-mètre. On admet aujourd'hui qu'une calorie (unité encore utilisée par les nutritionnistes) vaut 4,186 Joules et qu'un Joule vaut 1/9,81 kilogramme-mètre au niveau de la mer. La précision des mesures de Joule était bonne : moins de 7% d'erreur.

Le premier principe est donc à la fois le principe d'équivalence entre la chaleur et le travail, mais aussi, et surtout, celui qui traduit la conservation de l'énergie dans l'Univers. Ce principe est fondamental. Il est en effet nécessaire de postuler que l'énergie totale se conserve, si l'on veut calculer les échanges énergétiques susceptibles de se produire. Mais ce principe ne saurait suffire pour effectuer ces

calculs. Imaginons en effet que l'on mélange dans un récipient calorifugé 1kg d'eau à 50°C et 1 kg d'eau à 20°C. Le premier principe postule que l'énergie totale des deux kilogrammes d'eau reste constante. Mais rien dans ce principe n'exclut que l'eau initialement à 50°C ne reçoive de la chaleur et voit sa température augmenter et que celle initialement à 20°C n'en fournisse et voit la sienne diminuer. Seule l'expérience prouve le contraire. Le premier principe est donc insuffisant : il ne permet pas d'imposer toutes les conditions requises. Un deuxième principe s'avère donc nécessaire pour prévoir comment évolue un système donné.

Moteurs thermiques et deuxième principe

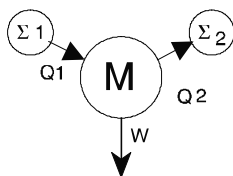
Si nous avons voulu suivre rigoureusement la chronologie, nous aurions exposé le second principe avant de parler du premier. Historiquement celui-ci a en effet sa source dans les *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, œuvre que publia en 1824 le Français Sadi Carnot.

Ce principe impose une nouvelle condition pour qu'une transformation soit réalisable et il permet de prévoir dans quel sens va se produire l'évolution d'un système. Dans sa formulation originelle, ce deuxième principe s'intéressait au fonctionnement optimal des machines à vapeur.

Carnot était partisan de l'interprétation calorique de la chaleur. Ses travaux étaient passés relativement inaperçus et sans la relecture et la vulgarisation effectuée dix ans plus tard par l'ingénieur des Mines Émile Clapeyron, et sans la magistrale exploitation que l'Allemand Rudolf Clausius en fit, ils auraient probablement sombré dans l'oubli. Carnot affirmait que « toutes les machines dithermes réversibles ont la même efficacité maximale qui ne dépend que des températures des sources ».

De manière générale, une machine thermique fonctionne grâce à un fluide qui subit des transformations. Et c'est au cours de ces dernières que s'effectuent les échanges d'énergie. Si le fluide est tour à tour en contact avec deux sources de chaleur, la machine dans lequel il circule est qualifiée de « ditherme ». Suivant le sens dans lequel s'effectuent les échanges énergétiques une telle machine est susceptible de fonctionner en moteur ou en récepteur.

Dans le cas d'un moteur, le fluide fournit du travail au milieu extérieur et de la chaleur à la source froide. Il prend par contre de la chaleur à la source chaude.

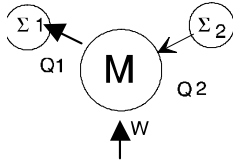


Moteur de Carnot

Σ_1 , source chaude à la température T_1 ($T_1 > T_2$)

Σ_2 , source froide à la température T_2

Si par contre la machine thermique a besoin de recevoir du travail pour fonctionner, le fluide prend alors la chaleur à la source froide. Il en restitue ensuite à la source chaude. Cette machine constitue alors un réfrigérateur pour la source froide ou une pompe à chaleur pour la source chaude.



Pompe à chaleur pour Σ_1 (le local à chauffer est Σ_1)

Réfrigérateur pour Σ_2 (l'intérieur du réfrigérateur est Σ_2)

Une telle machine qui par l'intermédiaire du fluide calorifique transfère la chaleur depuis la source froide jusqu'à la source chaude consomme de l'énergie sous forme de travail. En effet comme l'écrit l'Allemand Clausius en 1848 « la chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud ». Cet énoncé est équivalent au second principe tel que Carnot l'a formulé. Mais contrairement à ce dernier, il eut un grand retentissement. Et c'est parce qu'il fut publié après les travaux de Mayer sur le principe d'équivalence travail-chaleur, qu'on le baptisa « deuxième principe ».

En 1852 l'Écossais William Thomson écrivait de son côté qu'« un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut au cours d'un cycle que recevoir du travail et fournir de la chaleur ». Il affirmait ainsi l'impossibilité de construire un moteur monotherme qui convertirait en travail mécanique toute l'énergie thermique que lui fournirait la source de chaleur.

L'énoncé moderne du second principe de la thermodynamique permet désormais de démontrer que les trois formulations précédemment citées sont rigoureusement équivalentes. Aujourd'hui, les énoncés que nous venons de présenter revêtent avant tout une importance historique : ils témoignent de l'horizon industriel dans lequel s'inscrivaient les recherches théoriques dans le domaine de la thermodynamique. L'énoncé de Carnot a en outre un statut particulier : c'est lui qui permit à Thomson de se convaincre qu'il était possible de définir une échelle absolue de température indépendante du fluide thermométrique étudié.

La température absolue

C'est en partant du rendement maximum du moteur de Carnot, indépendant de la nature du fluide utilisé et uniquement tributaire des températures des deux sources, que Thomson (futur lord Kelvin) a construit l'échelle thermométrique absolue, plus connue aujourd'hui sous le nom d'échelle Kelvin. Thomson montra qu'en utilisant une certaine échelle de température, et en notant T_1 la température de la source chaude du moteur thermique et T_2 celle de sa source froide, le rendement maximum de ce dernier s'écrivait $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

L'utilisation de l'échelle Kelvin permettait d'ailleurs de préciser la loi de Boyle-Mariotte relative aux gaz parfaits. Depuis un siècle on savait en effet que le produit

de la pression et du volume d'une quantité donnée de gaz parfait était constant pour une température donnée. En exprimant la température T en Kelvins, on s'aperçut en outre que le produit $P \times V$ était proportionnel à celle-ci. Une pression et un volume ne peuvent être négatifs. La température Kelvin est donc forcément positive.

L'échelle Kelvin est aujourd'hui celle du système international d'unités. Depuis 1954, la valeur 273,16 Kelvin est associée à la température du point triple de l'eau (point où les trois phases de l'eau : solide, liquide et vapeur coexistent à l'équilibre). En outre un Kelvin (1K) vaut un degré Celsius (1°C). Le premier des deux points fixes de l'échelle Celsius correspond quant à lui au point de fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale : 273,15K. Ainsi, si θ note la température en degrés Celsius et T celle en Kelvin, alors $\theta = T - 273,15$.

Irréversibilité et entropie

Visionnaire, doué d'un esprit de synthèse et d'une clairvoyance remarquables, Clausius est sans nul doute le fondateur de la thermodynamique. C'est dans une publication de 1850 qu'il a analysé le travail de Carnot dans le cadre du principe d'équivalence travail-chaleur. Pour la première fois dans l'histoire de la thermodynamique les deux principes étaient étudiés conjointement.

C'est en partant de l'étude du moteur de Carnot que Clausius est parvenu à traduire mathématiquement le deuxième principe de la thermodynamique. Dans ce moteur, le fluide reçoit la chaleur Q_1 provenant de la source chaude ($Q_1 > 0$) et Q_2 de la source froide ($Q_2 < 0$ puisqu'en réalité le transfert thermique s'effectue du fluide vers la source). L'inégalité $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ qu'il proposa, appelée depuis « inégalité de Clausius », n'aurait pu être écrite si Thomson n'avait pas créé l'échelle absolue de température.

Clausius a ensuite généralisé ce résultat aux systèmes en contact non plus avec deux sources de chaleur, mais avec une infinité de sources.

1854 est une année importante dans l'œuvre de Clausius. C'est à cette époque qu'il a montré que le deuxième principe était un principe d'évolution, alors que le premier principe est un principe de conservation (de l'énergie). Le deuxième principe permet en effet de statuer sur le caractère possible ou impossible d'une transformation. Si l'on reprend l'exemple des deux masses égales d'eau respectivement à 20°C et 50°C qui une fois mélangées s'équilibreront à 35°C, on est forcé d'admettre qu'une fois à 35°C, il n'y a aucune chance que le mélange ne se scinde en deux masses égales, l'une se refroidissant jusqu'à 20°C et l'autre se réchauffant jusqu'à 50°C. C'est le deuxième principe qui permet d'exclure cette éventualité. Ainsi, si l'on filmait l'opération de mélange et si l'on inversait le sens de projection du film, l'image visionnée ne pourrait correspondre à une réalité. De manière générale, toute transformation qui est liée au sens d'écoulement du temps et pour laquelle il est impossible d'inverser la flèche du temps est dite « irréversible ». Toute transformation réelle est en fait irréversible, les transformations réversibles ne constituant que des modèles idéaux fabriqués pour construire certains raisonnements.

C'est pour parfaire la formulation mathématique de ce principe d'évolution, que Clausius invente en 1854 une fonction S qu'il baptise « entropie » et dont l'étymologie signifie « se retourner, transformer, changer ». Ainsi, alors qu'étymologiquement le terme d'« énergie » vient de celui d'« action », l'« entropie » est liée au concept d'« évolution ». En 1865 Clausius lui-même écrivait : « Si l'on cherche pour S un nom caractéristique, on pourrait lui donner celui de « contenu de transformation du corps » ». Mais il explique qu'il a malgré tout préféré « appeler la quantité S , entropie du corps » et il ajoute : « c'est à dessein que j'ai formé le mot entropie de manière qu'il se rapproche autant que possible du mot énergie car ces deux quantités ont une telle analogie dans leur signification physique qu'une certaine analogie de dénomination m'a paru utile. »

La formulation du deuxième principe est aujourd'hui la suivante : Pour tout système fermé (qui n'échange pas de matière avec l'extérieur), il existe une fonction proportionnelle à la quantité de matière dont la variation est égale à la somme d'un terme d'échange et d'un terme de production ($\Delta S = S^e + S^p$). La production d'entropie est nulle si la transformation est réversible, strictement positive sinon. Rappelons que le terme d'échange ($\int \frac{\partial Q}{T}$) est nul si le système est isolé.

Ainsi, alors que le premier principe traduit la conservation de l'énergie d'un système isolé, le deuxième principe affirme que son entropie ne peut qu'augmenter : l'entropie ne cesse de croître que lorsque l'équilibre est atteint. Le deuxième principe est indissociable de la direction de la flèche du temps. C'est d'ailleurs parce qu'il est si intimement lié au concept de temps et à celui d'irréversibilité, qu'il a alimenté et étayé tant de réflexions d'ordre philosophique.

La thermodynamique statistique

Dès le dix-neuvième siècle de nombreux physiciens étaient convaincus que les résultats observés au niveau macroscopique, et traduits grâce aux variables d'état en termes de pression, de température et de volume, pouvaient s'interpréter au niveau des molécules du gaz. La tâche n'était cependant pas aisée : sous la pression atmosphérique un litre de gaz contient quelques dizaines de millions de milliards de milliards de molécules ! Leur but n'était évidemment pas d'étudier chaque molécule individuellement. Ce qu'ils espéraient, c'était avant tout d'établir des lois de type statistique. Mais au dix-neuvième siècle l'analyse statistique n'en était qu'à ses débuts, et les scientifiques d'alors ne s'accordaient pas tous sur l'existence des atomes et des molécules. Certes le chimiste Dalton avait montré que la théorie atomique permettait de retrouver de nombreux résultats expérimentaux, et à la suite des travaux des Français Jacques Charles et Joseph Louis Gay-Lussac, l'Italien Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro avait prouvé en 1811 que dans les mêmes conditions de pression et de température deux volumes égaux de gaz, contenaient le même nombre de molécules. Mais pour autant, certains étaient encore sceptiques sur l'existence de ces particules qui constituaient la matière et qui avaient été baptisées atomes. C'est donc dans un contexte de doutes que se sont inscrits les premiers travaux sur l'étude cinétique des gaz. Les premiers modèles utilisés pour rendre compte du mouvement des molécules étaient d'ailleurs extrêmement sommaires.

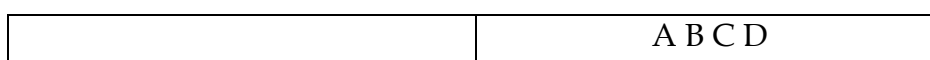
C'est le Britannique James Clerk Maxwell qui le premier a posé en 1860 les bases de l'analyse statistique appliquée à la physique. Les travaux de Maxwell s'inscrivaient dans la continuité de ceux de Clausius qui en 1859 avait introduit la notion de libre parcours moyen (longueur que parcourt une molécule à vitesse constante entre deux collisions). L'étude statistique du gaz au niveau microscopique permit de retrouver la plupart des résultats macroscopiques et notamment la loi des gaz parfaits (le produit $P \times V$ est proportionnel à la température T).

Mais dans les années 1870 une difficulté nouvelle apparut lorsque l'on tenta d'interpréter le second principe de la thermodynamique au niveau microscopique. La question de la réversibilité constituait le problème majeur. Il semblait en effet qu'une transformation irréversible à l'échelle macroscopique pût être considérée comme réversible au niveau des molécules. Les équations permettant d'établir les trajectoires des molécules étaient en effet parfaitement réversibles (elles n'étaient pas modifiées lorsque l'on changeait la variable temporelle t par « $-t$ ») et le comportement de chacune des molécules l'était lui aussi a priori. C'est l'Autrichien Ludwig Boltzmann qui comprit que c'était au niveau de la distribution des particules qu'apparaissait l'irréversibilité. Depuis les travaux de Maxwell dans les années 1860 on savait en effet que la probabilité qu'une particule se trouve au voisinage d'un point M donné avec une vitesse proche d'une valeur v donnée était fournie par une fonction appelée « fonction de distribution ». Boltzmann qui s'intéressait à la distribution statistique des vitesses s'aperçut qu'en dehors de l'équilibre celle-ci obéissait à une équation qui n'était pas réversible.

Les travaux de Boltzmann furent mal compris par la communauté scientifique allemande qui le méprisa ouvertement. Pourtant, c'est lui qui dès 1877 parvint à interpréter correctement le concept d'entropie au niveau microscopique. Il sut en effet relier cette grandeur au désordre moléculaire, et c'est grâce à ses travaux et à son soutien qu'en 1901 l'Allemand Max Planck put généraliser l'expression de S et montrer que « $S = k \ln \Omega$ ». Dans cette célèbre expression où apparaît un logarithme népérien, k est une constante fondamentale appelée constante de Boltzmann, et Ω désigne le nombre d'états microscopiques (on dit aussi microétats) permettant de réaliser l'état observé à l'échelle macroscopique.

Prenons un exemple simple pour illustrer ce que représente cette grandeur Ω . Considérons pour cela un récipient contenant deux compartiments et imaginons qu'au départ quatre molécules, notées respectivement A, B, C, D , se trouvent dans sa partie de droite et aucune de l'autre côté. Supposons que l'on ouvre la paroi entre les deux parties du récipient et étudions les macroétats possibles et les microétats correspondants.

Etat 1 : 4 molécules à droite, 0 à gauche



1 seul microétat ($\Omega=1$)

Etat 2 : 3 molécules à droite, 1 à gauche

A	B C D
B	A C D
C	A B D
D	A B C

4 microétats ($\Omega=4$)

Etat 3 : 2 molécules à droite, 2 à gauche

A B	C D
B C	A D
C A	B D
D A	B C
B D	A C
C D	A B

6 microétats ($\Omega=6$)

Etat 4 : 1 molécule à droite, 3 à gauche

B C D	A
A C D	B
D A B	C

A B C	D
-------	---

4 microétats ($\Omega=4$)

Etat 5 : 0 molécule à droite, 4 à gauche

A B C D	
---------	--

1 seul microétat ($\Omega=1$)

Dans cet exemple c'est le macroétat n°3 qui « a le plus de chances » (on parle de plus grande probabilité) de se réaliser. C'est aussi celui caractérisé par le plus grand nombre de microétats Ω . C'est l'état d'équilibre, celui qui correspond à l'entropie maximale et au « désordre » le plus grand (pour les autres macroétats, on peut prévoir dans quel compartiment une molécule donnée a la plus grande probabilité de présence ; ce n'est pas le cas ici et c'est en ce sens que l'on parle de « désordre maximal »).

En introduisant l'entropie statistique ($S=k \ln \Omega$), Boltzmann a montré que la production d'entropie liée à l'irréversibilité correspond bien au passage d'un état plus ordonné vers un état moins ordonné. Ainsi si l'on considère l'Univers dans son ensemble (celui-ci peut être supposé isolé), l'ordre a tendance à y diminuer.

La thermodynamique depuis Boltzmann

A la fin du 19^e siècle, c'est au domaine de la chimie et des équilibres chimiques que s'étend la thermodynamique. Le grand maître de la thermochimie est assurément l'Américain Willard Gibbs. Dès 1876 il publia un article contenant les grandes lois des équilibres chimiques qui devaient être redécouvertes par la suite (loi de Van't Hoff, loi de le Chatelier). Mais les travaux de Gibbs dans le domaine de la mécanique statistique sont eux aussi remarquables. Ils méritent d'autant plus d'être cités qu'ils annonçaient déjà les avancées qui auront lieu au siècle suivant dans l'étude des situations de non équilibre.

L'autre grand nom de la thermochimie est sans aucun doute celui du Français Pierre Duhem qui fut aussi un brillant épistémologue et historien des sciences. Duhem fut celui qui introduisit la notion de « potentiel chimique » grâce à laquelle il est possible de déterminer la nature d'un équilibre chimique. Mais Duhem, qui rêvait de réunir la physique et la chimie dans une thermodynamique généralisée, refusait la théorie atomique et, à l'instar des énergétistes allemands, il n'a jamais reconnu les travaux de Boltzmann.

Après 1920 c'est sur les situations de non équilibre que se sont penchés les thermodynamiciens. Les premières études sur les phénomènes irréversibles furent

menées à l'université de Yale par le Norvégien Lars Onsager. Onsager s'intéressa aux phénomènes de transport et relia les courants caractérisant les états de non-équilibre aux forces généralisées par des relations linéaires. S'appuyant sur des considérations expérimentales, puis se basant sur une analyse statistique, il fit apparaître des symétries traduisant la réciprocité de ces relations. Il parvint tout d'abord à unifier dans une seule et même théorie la conduction de la chaleur (qu'avait étudiée expérimentalement Joseph Fourier), la diffusion des particules (que l'on analysait depuis 1855 grâce à la loi empirique de Fick) et la conduction électrique (sur laquelle avait travaillé Georg Ohm). Mais Onsager étudia aussi les interactions entre ces différents phénomènes de transports. Sa théorie lui permit notamment de comprendre la thermodiffusion mais aussi les effets thermoélectriques qui traduisent la conversion réciproque d'énergie électrique en énergie thermique. Ses travaux lui valurent l'attribution du prix Nobel de chimie en 1968.

Dans la deuxième moitié du vingtième siècle, ce sont les situations très éloignées de l'équilibre pour lesquelles il est impossible d'établir des équations linéaires qui ont été l'objet de nombreuses recherches. La thermodynamique non linéaire a réservé des surprises. On s'est aperçu notamment que dans certaines situations, un milieu matériel pouvait passer d'un état moins ordonné à un état plus ordonné. Le chimiste belge Ilya Prigogine s'est employé à prouver qu'un tel phénomène ne contredisait pas le second principe. Il souligna pour cela l'importance des fluctuations qui sont en effet susceptibles de s'amplifier jusqu'à perturber l'état macroscopique et engendrer une « bifurcation » vers un autre état macroscopique encore plus organisé. La thermodynamique non linéaire pourrait donc s'appliquer à la biologie : la notion de vivant qui correspond à un degré d'organisation exceptionnel de la matière pourrait en effet résulter du rôle constructif de certains processus irréversibles lorsque l'on se trouve loin de l'équilibre. L'auto-organisation que présuppose la vie s'expliquerait donc grâce à la thermodynamique. C'est en tout cas l'opinion de l'école de Bruxelles. On conçoit aisément que le deuxième principe, dont on a dit qu'il était « le plus métaphysique des principes de la physique », ait pu nourrir un si grand nombre de réflexions sur les problèmes de contingence et de finalité.

Les recherches en thermodynamique non linéaire ne font que débiter. Actuellement la plupart des travaux s'effectuent dans le cadre de l'hypothèse de l'équilibre local. On suppose en effet que les variables thermodynamiques (pression, température) peuvent être utilisées localement dans un système hors équilibre. Il reste un travail important à accomplir dans tous les cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée.