

# DU CALORIQUE A L'ENTROPIE



*C'était une ancienne tradition passée de l'Égypte en Grèce, qu'un Dieu ennemi du repos des hommes était l'inventeur des sciences.*

Jean-Jacques Rousseau



James Prescott Joule

Crise de l'énergie, coût de l'énergie, économies d'énergie, nouvelles sources d'énergie.... nos bouches sont pleines du mot « énergie ». Pourtant ce mot dans son acception scientifique actuelle n'a guère plus de 150 ans et l'on doit sa première apparition à l'ingénieur écossais William Rankine.

En fait, rien de très étonnant à cela : ce n'est qu'à la fin du 16<sup>ième</sup> – début du 17<sup>ième</sup> siècle que l'on commence (timidement et encore pour les plus futés) à faire la distinction entre les notions de force, de travail et de puissance ; ce que nous appelons énergie était encore confondu avec le mouvement.

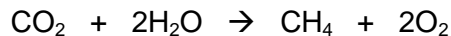
Quant à la chaleur, son statut jusqu'en 1850 relève d'un véritable casse-tête. A l'origine on l'assimile au feu lequel, selon Aristote, représente un élément et donc de la matière. Ce n'est qu'à partir de 1611 avec

l'apparition des premiers thermomètres dignes de ce nom (notamment celui de Sertorio) que l'on commence à subodorer l'existence de la température qui n'était précédemment qu'un degré de chaleur ou de feu.

La chimie, dont beaucoup de réactions s'associent étroitement à des phénomènes thermiques, se trouve en première ligne pour souffrir de cette absence tragique d'une théorie cohérente de la chaleur et Lavoisier, comme nous le verrons, en fera la pénible expérience lors de l'étude des combustions. Pourtant lorsque cette théorie existera et sera mise en pratique, la chimie, par un juste retour des choses, en deviendra la grande bénéficiaire en obtenant enfin réponse à cette question lancinante : les évolutions chimiques ont-elles un sens (ou si l'on préfère une direction) ? Si oui quelles sont les évolutions possibles d'une part et les évolutions impossibles d'autre part ?

Il faut reconnaître à Berthollet (1748 – 1822) un grand mérite : dès la fin du 18<sup>ième</sup> siècle il avertit que la chimie ne peut pas faire n'importe quoi et il propose quelques lois d'évolution des systèmes chimiques dont l'une, particulièrement limpide et que des générations de chimistes ont apprise par cœur s'énonce : *une base un acide ou un sel réagissent en général sur un sel lorsqu'il peut se former, **dans les conditions de l'expérience**, une base un acide ou un sel insolubles ou volatils.*

Ainsi, on ne soulignera jamais assez qu'une équation chimique rend compte d'une réalité expérimentale mais ne la détermine pas. Libre à chacun d'écrire :



la Nature ne se laissera pas faire et ignorera aussi superbement cette équation de pure fantaisie qu'elle

écrase de son mépris toutes les calembredaines sur le moteur à eau (et pour la même raison).

Quelle est cette raison ?

## 1 – LA CHALEUR MATIÈRE

*Nous savons, en général, que tous les corps de la nature sont plongés dans le calorique, qu'ils en sont environnés, pénétrés de toutes parts, et qu'il remplit tous les intervalles que laissent entre elles leurs molécules ; que dans certains cas le calorique se fixe dans les corps, de manière même à constituer leurs parties solides, mais que le plus souvent il en écarte les molécules, il exerce sur elles une force répulsive, et que c'est de son action ou de son accumulation plus ou moins grande que dépend le passage des corps de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état aériforme.*

Antoine-Laurent de Lavoisier

Lorsque, aux environs de 1780, Lavoisier établit quelques unes des règles à jamais modernes de la chimie et en premier lieu celle relative à la conservation de la matière, il bute sur une difficulté de taille : les réactions ne conduisent pas qu'à des produits concrets, pondérables mais aussi, par exemple dans le cas des combustions, à de la chaleur. Question immédiate : qu'est-ce que la chaleur ? Réponse de Lavoisier : la chaleur est de la matière et même un élément. Il l'appelle fluide igné.

Par charité ou par égard aux services rendus cette « découverte » de Lavoisier n'a jamais fait l'objet d'une publicité tapageuse. Elle apparaît d'autant plus regrettable que le grand chimiste persiste et signe en 1787, avec la complicité de Guyton de Morveau, Berthollet et Fourcroy, en installant la chaleur parmi les

éléments sous le nom de calorique. A ce titre elle ne peut ni être créée ni disparaître.

Au demeurant les arguments ne manquèrent pas pour assimiler le calorique à un élément. En voici quelques exemples :

- Les corps, lorsqu'on les chauffe, ont tendance à augmenter de volume, preuve qu'ils ont absorbé du calorique.
- La loi des proportions définies semble demeurer respectée puisqu'une quantité de calorique définie, mais variable en fonction des corps, est nécessaire pour élever leur température d'une même valeur. Par exemple il faut 30 fois plus de calorique pour élever 1Kg d'eau de 1°C que 1Kg de mercure (nous parlerions aujourd'hui de chaleur massique).
- La glace à 0°C et l'eau à 0°C n'ont pas la même formule chimique. Elles diffèrent en ce que la glace à 0°C contient moins de calorique que l'eau à 0°C. Cette différence est appelée chaleur latente de cristallisation ; de la même manière on définit une chaleur latente de vaporisation.
- Le calorique produit par la réaction  $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$  provient de la chaleur latente dégagée par le  $\text{CO}_2$  en passant de l'état gazeux à l'état solide.
- Si en martelant un métal il tend à s'échauffer, c'est parce qu'il perd son calorique, un peu comme une éponge qu'on essore.

Las, malgré toutes ces belles raisons, certains petits curieux auront l'impertinence de poser des questions bien embarrassantes qui toutes tournent autour du même phénomène, le frottement, lequel, comme on le sait par expérience, produit de la chaleur. Les

« caloristes » tentent de calmer le jeu : un corps frotté, *prétendent-ils*, est moins apte à contenir du calorique et donc s'appauvrit de cet élément en cédant de la chaleur (ou calorique).

Re-las, en 1799 Humphry Davy (1778 – 1829) pour en avoir le cœur net monte l'expérience suivante : dans une enceinte maintenue à 0°C, il frotte entre eux deux blocs de glace à 0°C et obtient de l'eau à 0°C. Après cela il pose aux tenants du calorique cette question vicieuse : si le frottement a pour effet de rendre les corps moins aptes à contenir du calorique, pourquoi dans mon cas j'obtiens, après frottement, un corps réputé plus riche en calorique (l'eau) que la glace de départ ???... Ne répondez pas tous en même temps.

Pour Davy, la cause est entendue : le frottement crée bel et bien de la chaleur et cette dernière ne relève donc pas de la matière mais du mouvement (nous dirions de l'énergie). Pourtant le calorique est encore tellement ancré dans les esprits que sa proposition est jugée totalement extravagante.

A peu près à la même époque où Davy frottait ses blocs de glace, un autre britannique, lord Rumford (1753 – 1814) procédait à Munich au forage (nous dirions aujourd'hui à l'alésage) des canons. Bon observateur, il est stupéfait de l'importance de la chaleur dégagée par le grippement (c'est le terme qu'il emploie) du foret d'acier contre le bronze, eu égard au faible volume des copeaux arrachés. Sa réflexion est d'une rare lucidité :

« En raisonnant sur ce sujet nous devons porter notre attention sur une circonstance très remarquable, c'est que la source de la chaleur engendrée par le frottement, dans ces expériences, paraît inépuisable. Il est à peine nécessaire d'ajouter que ce qu'un corps ou un

système de corps **isolés** peut fournir **sans limites**, ne peut certainement pas être une substance matérielle ; il me semble très difficile, sinon impossible, de se former une idée nette d'une chose qui se produit et se communique comme la chaleur se produit et se communique dans ces expériences, à moins que ce ne soit du **mouvement**. »

Comme Davy, il n'a plus de doute : le travail peut être converti en chaleur et ces deux notions procèdent de la même essence. Pour que nul n'en ignore il publie ses résultats sous le titre "*Recherches sur la source de la chaleur développée par le mouvement*" et tente même d'établir une valeur d'équivalence entre la chaleur et le travail.

## 2 – LA CHALEUR ÉNERGIE

*L'on a souvent agité la question de savoir si la puissance motrice de la chaleur est limitée, ou si elle est sans bornes ; si les perfectionnements possibles des machines à feu ont un terme assignable, terme que la nature des choses empêche de dépasser par quelque moyen que ce soit, ou si au contraire ces perfectionnements sont susceptibles d'une extension indéfinie.*

Sadi Carnot

Alors qu'en dépit des expériences déterminantes de Davy et de Rumford le calorique poursuivait imperturbablement sa carrière, son sort est scellé en 1824, sans que personne ne s'en rende vraiment compte, par la parution d'un ouvrage qui ne l'attaque même pas : "*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*", d'un

inconnu, si ce n'est par sa filiation, Sadi Carnot<sup>1</sup>. Celui-ci n'est pas un scientifique professionnel. C'est un jeune militaire de vingt-sept ans, polytechnicien, officier du Génie (une arme qu'il n'usurpe pas !) qui, dans un petit opuscule comportant 118 pages et 5 figures, annonce l'une des plus grandes révolutions de toute l'histoire des sciences : le second principe de la thermodynamique.

Que fait et que dit Carnot ?

- Il imagine une machine idéale constituée d'un cylindre fermé, équipé d'un piston se déplaçant sans frottement, et pouvant échanger facilement de la chaleur alternativement avec un corps chaud et un corps froid. Ce cylindre contient de l'eau tantôt vaporisée, tantôt condensée.
- Il invente la notion d'évolution réversible en supposant que sa machine évolue suffisamment lentement pour qu'à chaque instant la différence de température entre le fluide contenu à l'intérieur du cylindre et la source (froide ou chaude) soit infiniment petite.
- Il expose le principe du « cycle » selon lequel le fluide contenu dans le cylindre revient en fin d'opération à son état initial (son célèbre cycle comporte deux isothermes et deux adiabatiques).
- Il en déduit que sans chaleur fournie à la source froide il ne peut pas y avoir de travail utile recueilli par le piston.
- Il démontre que le travail fourni ne dépend que de la différence de température entre la source chaude et la source froide et est d'autant plus grand que cette différence est élevée. En particulier, la nature du fluide contenu dans le cylindre apparaît sans incidence sur la quantité de travail produit.

- Les phénomènes étudiés étant réversibles, il montre que l'on peut transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud à condition de **fournir** du travail au piston (c'est le principe des machines frigorifiques).

En 1824 la thermodynamique n'existait pas. Elle ne commencera à balbutier que 25 ans plus tard. Tous les superlatifs ont été épuisés pour louer l'aspect visionnaire de l'œuvre de Carnot. Il a passé dans la science comme un météore, emporté à 36 ans par l'épidémie de choléra de 1832.

On dit parfois que la géométrie est l'art de raisonner juste sur des figures fausses. Ce qui est certain c'est que Carnot a raisonné correctement avec un principe erroné : celui du calorique. Pour lui la quantité de chaleur prélevée à la source chaude est égale à celle cédée à la source froide ( $Q_c = Q_f$ ), ce qui n'est manifestement pas le cas<sup>2</sup>. Dans ces conditions le travail proviendrait de la chute du calorique d'un corps chaud vers un corps froid, de la même façon que l'on recueille du travail à partir d'une chute d'eau. A cet égard, Carnot s'exprime sans ambiguïté :

« D'après les notions établies jusqu'à présent, on peut comparer avec assez de justesse la puissance motrice de la chaleur à celle d'une chute d'eau : toutes deux ont un maximum que l'on ne peut pas dépasser, quelle que soit d'une part la machine employée à recevoir l'action de l'eau, et quelle que soit de l'autre la substance employée à recevoir l'action de la chaleur. La puissance motrice d'une chute d'eau dépend de sa hauteur et de la quantité de liquide ; la puissance motrice de la chaleur dépend aussi de la quantité de calorique employé, et de ce qu'on pourrait nommer, de ce que nous appellerons en effet la hauteur de sa chute, c'est à dire la différence de

température des corps entre lesquels se fait l'échange du calorique. »

Pourtant il est juste de faire remarquer aussi que l'auteur des *Réflexions* nourrissait vis-à-vis du calorique une méfiance certaine. Ses doutes transparaissent dans deux notes en bas de page :

**Page 21** « ...peut-on concevoir les phénomènes de la chaleur et de l'électricité comme dus à autre chose qu'à des mouvements quelconques de corps, et comme tels ne doivent-ils pas être soumis aux lois générales de la mécanique ? »

**Page 37** « ...Au reste, pour le dire en passant, les principaux fondements sur lesquels repose la théorie de la chaleur auraient besoin de l'examen le plus attentif. Plusieurs faits d'expérience paraissent à peu près inexplicables dans l'état actuel de cette théorie. »

Quoi qu'il en soit, l'ouvrage de Carnot n'eut aucun effet immédiat sur la vogue du calorique.

En 1834 Émile Clapeyron publie un mémoire sur "*La puissance motrice de la chaleur*" dans lequel il a la sagacité de citer Carnot sans le déformer, le faisant par là redécouvrir. Toutefois ce n'est qu'à partir de 1843 que les études sur la chaleur réalisent une véritable percée avec les remarquables travaux de James Prescott Joule (1818 – 1889). Ce dernier, reprenant les idées de Davy et Rumford (et en partie celles de Seguin et Mayer) s'attache à démontrer que le travail et la chaleur sont de même nature en établissant sans conteste l'équivalent mécanique de la calorie.

Dans ses premières expériences il utilise un cylindre vertical rempli d'eau dans lequel se déplace un piston percé de fins canaux. Il perfectionnera son appareil

en utilisant des pales, entraînées par la chute d'un poids, tournant dans un calorimètre pouvant contenir différents liquides (eau en particulier). Les résultats obtenus par Joule sont remarquables de précision et très proches de la valeur définitive établie aujourd'hui<sup>3</sup>.

Ces expériences sont décisives et ne peuvent plus laisser place au doute :

- Dans la machine à vapeur, ce n'est pas la chaleur qui se conserve, mais la somme chaleur **plus** travail.
- Il existe une équivalence numériquement déterminée entre chaleur et travail.
- En conséquence, la chaleur n'est pas de la matière.

Toutefois le calorique représentait une telle certitude, s'était tellement imposé dans les esprits, que lorsque Joule en 1847, au cours d'une réunion scientifique, développe par le menu ses conclusions à William Thomson (1824 – 1907) le futur lord Kelvin, ce dernier en reste bouche bée et n'en croit pas ses oreilles. Grand admirateur de l'œuvre de Carnot, qu'il connaît grâce à Clapeyron, il s'épouvante à l'idée de voir s'écrouler tout l'édifice des *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Heureusement, non seulement il n'en sera rien mais, en plus, Kelvin se rendra compte que l'échelle des températures doit comporter un minimum au-dessous duquel il est impossible de descendre, au risque d'aboutir à l'absurdité que constituerait l'existence d'une source froide permettant d'obtenir, grâce à une machine " type Carnot ", plus de travail que l'équivalent mécanique de la chaleur prélevée à la source chaude. Ainsi s'élabore l'échelle des températures absolues (en degrés Kelvin), la seule utilisable en thermodynamique, et que l'on peut définir en gros comme suit :

- ▶ zéro absolu :      – 273°C   →    0°K
- ▶ glace fondante:      0°C    →  273°K
- ▶ eau bouillante :    100°C  →  373°K

Il ne restait plus qu'à poser la cerise sur le gâteau et c'est à Rudolf Clausius (1822 – 1888) que va revenir cet honneur. En 1850 il publie “ *Sur la puissance motrice de la chaleur* ”, ouvrage dans lequel, non seulement il réalise une synthèse brillante des travaux de Carnot, Joule et Kelvin, mais encore il établit une expression mathématique du cycle de Carnot. C'est au cours de ce travail qu'il s'aperçoit que la température constitue un diviseur intégrant de la quantité de chaleur et que *somme de  $dQ/T$  de l'état 1 à l'état 2 d'un système* ne dépend que de l'état initial (1) et de l'état final (2) de ce système et correspond donc à la différence d'une fonction d'état<sup>4</sup> (qu'il désigne par  $S$ ), soit  $S_2 - S_1$ . Dans un premier temps il appelle cette fonction d'état *aequivalenzwerth*, qui deviendra par la suite “entropie”, terme que l'on peut traduire par “facteur d'évolution”.

A ce stade déjà, les résultats de Clausius méritent l'admiration. Pourtant notre physicien va beaucoup plus loin encore. Par l'expérience, par l'observation rigoureuse des faits (par exemple la chaleur passe spontanément d'un corps chaud vers un corps froid et jamais l'inverse), il assigne un sens obligé à l'évolution de l'entropie :

**pour un système isolé,**

- tandis que l'énergie ne peut présenter aucune évolution puisqu'elle se conserve ( $\Delta U = 0$ , premier principe),
- l'entropie peut évoluer mais alors elle ne peut que croître ( $\Delta S \geq 0$ , second principe).

### 3 – LA CHIMIE AUX ORDRES DE L'ENTROPIE

*Ce que le chimiste attend surtout de la thermodynamique, ce sont des règles simples, nettes et aisées à manier, qui lui servent de fil conducteur dans l'effroyable dédale des faits chimiques déjà connus, qui le guident au cours de ses recherches, qui lui marquent exactement, en chaque réaction, les conditions variables dont il peut disposer et les circonstances essentielles qu'il est tenu de déterminer.*

Pierre Duhem

Pour la compréhension de la suite, il est indispensable d'ouvrir ici une parenthèse. Clausius a défini l'entropie comme le rapport  $Q/T$ . Peut-on lui donner une signification plus "physique" ? En fait oui, car elle intervient lors des transferts d'énergie sous forme de chaleur. Or tous les transferts d'énergie obéissent à la même règle : ils s'expriment comme le produit d'une grandeur intensive par une grandeur extensive. Prenons un exemple simple, celui d'une force  $F$  se déplaçant dans sa direction d'une petite longueur  $dL$ . Le travail mis en jeu sera :  $dW = F \cdot dL$

Les forces sont des grandeurs intensives, elles ne s'additionnent pas : si l'on applique à un solide 10 forces de 1Newton, leur résultante n'est pas, en règle générale, 10Newton, elle peut même être nulle. En revanche si vous parcourez 10 fois 100 mètres, même dans tous les sens, vous aurez parcouru au total 1000 mètres : la distance est une grandeur extensive.

La même règle vaut dans un domaine qui intéresse particulièrement les chimistes, celui du travail des forces de pression des gaz. Si l'on considère un volume  $V$  de gaz à la pression  $P$  et si l'on fait varier son

volume d'une valeur  $dV$  suffisamment petite pour pouvoir considérer la variation de pression comme quasi-nulle au cours de l'opération, alors le travail mis en jeu prend la forme :  $dW = P \cdot dV$  ; ici  $P$  représente la grandeur intensive et  $V$  la grandeur extensive. Voyez vous-mêmes : si vous faites communiquer deux bouteilles d'air, l'une de 10 litres à 20 pascals, l'autre de 20 litres à 10 pascals, vous obtiendrez une enceinte de 30 litres d'air, mais certainement pas à la pression de 30 pascals.

Les transferts de chaleur ( $Q$ ) obéissent au même type de relation ; seulement, dans ce cas la température ( $T$ ) représente la grandeur intensive et l'entropie ( $S$ ) la grandeur extensive :  $dQ = T \cdot dS$

Au début et très approximativement, on se figurait l'entropie comme l'espace invisible mais bien réel dans lequel évolue la température pour réaliser les transferts de chaleur ce qui, du point de vue de la thermodynamique phénoménologique, n'est pas tout à fait faux. Cependant, et pour anticiper un peu, on sait maintenant grâce à Boltzmann<sup>5</sup> que l'entropie est liée au niveau de désordre du système considéré, à l'échelle de l'infiniment petit. Plus la température s'abaisse et plus le désordre tend à diminuer. Au zéro absolu (  $- 273^{\circ}\text{C}$  ) il disparaît et l'entropie devient nulle (troisième principe).

L'expression  $\Delta Q/T$  utilisée pour rendre compte de la variation de l'entropie comporte une conséquence remarquable. Toutes choses égales par ailleurs, l'introduction d'une même quantité de chaleur  $\Delta Q$  cause plus d'augmentation d'entropie (et donc de désordre) à basse température qu'à haute température, de la même façon que l'arrivée d'un éléphant est plus à redouter dans un magasin de porcelaines que dans une casse automobile. C'est le secret de la machine à vapeur.

De ce fait, la formule de Clausius permet de calculer très précisément le rendement idéal des machines thermiques. Pour obtenir le maximum de travail, il faut payer la “dette entropique” avec la plus grande parcimonie ou, comme disent les conseillers fiscaux, sans y laisser une plume de trop. Or au cours d'un cycle, l'entropie ne peut qu'augmenter, au mieux rester constante, et dans ce dernier cas (le plus favorable) l'entropie perdue par la source chaude  $Q_c / T_c$  sera égale à l'entropie gagnée par la source froide  $Q_f / T_f$ . Dans ces conditions, le travail obtenu est égal à :

$$W = Q_c - Q_f = Q_c - Q_c \cdot T_f / T_c = Q_c (1 - T_f / T_c)$$

ce qui correspond au résultat prévu par Carnot et Clausius.

On aurait pu espérer que la chimie bénéficierait rapidement des acquis de Clausius, ce qui était par exemple le vœu d'un Duhem. Mais les choses ne sont jamais aussi simples.

En 1865 Berthelot se lança dans une nouvelle voie de recherche : la thermochimie<sup>6</sup>. Malheureusement ses expériences ne considéraient qu'une seule donnée : la chaleur dégagée ou absorbée au cours d'une réaction. Il en vint à proposer un certain nombre de “lois” dont la plus célèbre, dite du travail maximum, s'exprime de la façon suivante : « Toute changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. » Or cette loi est fautive, en dépit de toutes les contorsions de Berthelot pour la justifier. Chaque fois qu'on lui oppose un contre-exemple, il s'entête à parler d'exception, ce qui finira par lui attirer en 1893 cette réplique exaspérée de Duhem : « Si cela continue, bientôt la loi du travail maximum va se réduire à

cette proposition : *Toute réaction qui n'absorbe pas de la chaleur en dégage.* »

Toutefois la ruine des prétentions simplistes de la théorie thermique de Berthelot ne viendra pas de leur critique directe mais du succès de la théorie thermodynamique concurrente qui, en s'appuyant sur l'œuvre de Clausius, établira les conséquences du second principe applicables à la chimie, grâce à des hommes comme Pierre Duhem (1861 – 1916) et surtout l'américain Willard Gibbs (1839 – 1903), le véritable fondateur de la chimie physique en général et de la thermodynamique chimique en particulier.

Pour étudier l'évolution des systèmes chimiques, les thermodynamiciens durent "inventer" et utiliser des grandeurs autrement plus élaborées que la chaleur, comme par exemple l'enthalpie ( $H = U + PV$ ), l'énergie libre ( $F = U - TS$ ) et l'enthalpie libre ( $G = H - TS$ , merci Gibbs). A partir de là il fut possible de prévoir ou d'interpréter des phénomènes d'une grande complexité, comme par exemple (liste non limitative) :

- les conditions des équilibres chimiques, les constantes d'équilibre, le rendement des réactions, la variance.
- la composition des mélanges et les valeurs molaires partielles.
- la solubilité, les azéotropes.
- l'allotropie cristalline (ex : passage du graphite au diamant).
- les générateurs électrochimiques.

Pourtant, la thermodynamique ne peut pas tout prévoir ; le temps est absent de ses équations. Elle, si loquace lorsqu'il s'agit de prédire le sens et le terme des

évolutions chimiques devient soudain muette comme une carpe lorsqu'on l'interroge sur la vitesse de ces mêmes évolutions. Or cette vitesse présente un intérêt essentiel dans la pratique industrielle (si une réaction est possible mais prend plusieurs années pour se réaliser, autant dire que sa valeur pratique est nulle). Dans ce domaine seule la cinétique peut répondre.

Une fois n'est pas coutume, je terminerai par un conseil. Si un Géo Trouvetout vient vous proposer le projet d'un dispositif magique, capable de fournir de façon pratiquement gratuite de la force motrice, de la chaleur, de l'énergie...opérez de la manière suivante :

1. Faites participer par la pensée le prodigieux appareil à un système isolé assez vaste pour lui permettre de fonctionner (au moins quelque temps).
2. Calculez si le fonctionnement de cette merveille conduit à augmenter ou au contraire à diminuer l'entropie de votre système isolé.
3. Dans le second cas, hautement probable, éconduisez sans égard le charlatan.

### NOTES

1. Sadi Carnot était le fils de Lazare Carnot, grand mathématicien mais aussi conventionnel et politiquement responsable des armées de la République ; il y gagna son titre *d'organisateur de la victoire*.
2. Dans la machine de Carnot ce n'est pas la chaleur qui se conserve mais l'entropie : la diminution d'entropie à la source chaude est égale à

l'augmentation d'entropie à la source froide (voir plus loin).

3. 1 calorie = 4,18 joules. Joule l'exprimait ainsi (traduit en système métrique) : 1 calorie équivaut au travail effectué par un poids de 1 Kg en tombant d'une hauteur de 424 mètres.
4. L'état d'un système est défini par ses variables d'état. Par exemple pour les gaz : pression, volume, température (P V T). Les variables d'état sont reliées entre elles par une relation d'état (pour les gaz  $PV = nRT$ ). Une fonction d'état, par exemple l'entropie, ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système considéré ( $\Delta S = S_2 - S_1$ ).
5. Ludwig Boltzmann (1844 – 1906), auteur de l'équation  $S = k \cdot \text{Log}W$  dans laquelle  $W$  ne représente pas le travail mais le nombre d'états possibles du système à l'échelle de l'infiniment petit et donc le désordre.
6. Comme à son habitude, Berthelot croit (ou laisse croire) qu'il est un pionnier en la matière. Or les premières expériences thermochimiques de Lavoisier, sur les conseils de Laplace, remontent à 1783. Quant à sa fameuse (mais fausse) loi du travail maximum, elle est énoncée dès 1854 par le danois Julius Thomsen (1826 – 1909).

.....et pour en savoir (beaucoup) plus : **P.W. ATKINS – Chaleur et désordre** (Pour la science)



**SADI CARNOT**