

I 2nd principe

Carnot : la production de puissance motrice se fait par transport de chaleur d'un corps chaud à un corps froid. 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. (ou plutôt la quantité maximale de travail extractible, qui est atteinte pour une évolution réversible).

On récupère de la puissance motrice lorsqu'un fluide diminue en température, un peu comme les pâles d'un moulin fournissent du travail parce que l'eau perd en altitude.

L'entropie créée est produite en volume, et en cela elle est additive (attention ça ne fait pas pour autant d'elle une fonction d'état : elle dépend quand même du chemin suivi).

On peut illustrer la dégradation de l'énergie avec l'exemple où il y a un compartiment de volume $V/2$ à la pression $2p_0$, qu'on transforme en un compartiment de volume V à la pression p_0 . L'énergie n'est plus exploitable, l'entropie a augmenté.

II Deux solides en contact et localisation de la création d'entropie

On considère deux solides de même capacité calorifique C . Le solide 1 est initialement à la température T_{10} , le solide 2 à la température T_{20} . On suppose qu'ils sont parfaitement calorifugés, sauf sur une face. On les met en contact l'un avec l'autre selon cette face. On attend suffisamment longtemps pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

Le propos de ce qui suit est de discuter de la création d'entropie entre l'état initial et l'état final.

Il faut bien faire attention aux sous-systèmes que l'on définit.

Point de vue avec le système $S = \{\text{solide 1} + \text{solide 2}\}$

Une façon de faire est de considérer que le système total S est composé de la réunion du sous-système S_1 (solide 1) et du sous-système S_2 (solide 2). Ensuite, on peut facilement calculer l'entropie créée dans S en écrivant

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \delta S_c \quad (1)$$

car $\delta S_e = 0$ pour ce système isolé, puis que

$$dS = dS_1 + dS_2 = C \frac{dT_1}{T_1} + C \frac{dT_2}{T_2} \quad (2)$$

(formules pour des phases condensées incompressibles indilatables), d'où on déduit que $\delta S_c = C \frac{dT_1}{T_1} + C \frac{dT_2}{T_2}$.

Si on tient compte du fait que le premier principe donne $CdT_1 + CdT_2 = 0$, cela s'écrit aussi

$$\boxed{\delta S_c = CdT_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (3)$$

Notons que la formule 2 suppose, pour sa démonstration, que l'évolution est réversible. Mais comme S est une fonction d'état, ce $dS_{\text{rév}}$ ne dépend pas du chemin suivi, si bien que le vrai dS et le $dS_{\text{rév}}$ sont les mêmes.

Point de vue avec le système $\{\text{solide 1}\}$ et $\{\text{solide 2}\}$ séparément

La question est de savoir si l'entropie créée est une fonction additive, donc si on peut écrire que $S_{\text{créée}}$ (dans système 1 + 2) = $S_{1\text{créée}}$ (par 1) + $S_{2\text{créée}}$ (par 2).

La réponse est oui, l'entropie créée l'est en volume, et elle est donc additive. (Ce qui n'en fait pas pour autant une fonction d'état!).

Seulement, on ne peut pas facilement calculer l'entropie créée dans 1 et l'entropie créée dans 2, et donc on ne peut pas vérifier facilement l'égalité ci-dessus. Ce qui ne veut pas dire pour autant que ce n'est pas correct!

Attention, si on considère le solide 1, on peut écrire $dS_1 = \delta S_{e1} + \delta S_{c1}$, avec $\delta S_{e1} = \frac{\delta Q_{2 \rightarrow 1}}{T_{\text{frontière}}}$ (formule générale pour δS_e , que l'on peut toujours utiliser (si l'évolution est quasi-statique, mais elle l'est dès que l'on veut écrire des petits d et des petits δ)). De même pour le second solide : $dS_2 = \delta S_{e2} + \delta S_{c2}$, avec $\delta S_{e2} = \frac{\delta Q_{1 \rightarrow 2}}{T_{\text{frontière}}}$. Mais la température de la frontière est mal définie, on ne peut rien dire...

Même chose, mais on introduit une interface S_3 à la frontière

Une alternative est donc de considérer que le système S est composé de S_1 (solide 1 à la température T_1 uniforme), de S_2 (solide 2 à la température T_2 uniforme), et d'une interface entre les deux solides, petite zone où la température passe régulièrement de T_1 à T_2 , que l'on note S_3 .

Alors : l'entropie créée dans S_1 est nulle, car la température de ce système est uniforme. On peut le montrer, car cette fois $T_{\text{frontière}} = T_1$. Idem dans S_2 où $T_{\text{frontière}} = T_2$. Par contre dans S_3 il y a un gradient de température. On peut alors montrer que l'entropie créée (chapitre sur les transferts thermiques) dans un gradient de température allant linéairement de T_1 à T_2 vaut $\delta S_{c3} = \delta Q_{2 \rightarrow 1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, ce qui est précisément ce qu'on avait obtenu pour δS_c total (expression 3, en sachant que via le premier principe appliqué au solide 1 on a $\delta Q_{2 \rightarrow 1} = C dT_1$).

En conclusion, donc dans ce cas précis où on peut mener le calcul au bout, on arrive bien à montrer l'additivité de l'entropie créée : $\delta S_c = \delta S_{c1} + \delta S_{c2} + \delta S_{c3}$.

Attention, ce cas est très idéalisé, c'est un modèle qui permet de mener les calculs au bout. En réalité les gradients de température sont présents dans les deux solides. Le modèle peut donc sembler exagéré.

Mais on voit bien là la force de la théorie thermodynamique : on peut faire des modèles bien plus compliqués du détails des transferts thermiques (forme et taille de l'interface), écrire des pages de calculs et faire des simulations numériques... à la fin on trouvera invariablement le résultat $\delta S_c = C dT_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ que l'on a démontré en deux lignes au début.

Il est alors à propos de citer Sir Arthur Eddington (The Nature of the Physical World, 1928) :

“The second law of thermodynamics holds, I think, the supreme position among the laws of nature. If someone points out to you that your pet theory of the Universe is in disagreement with Maxwell's equations – then so much the worse for Maxwell's equations. If it is found to be contradicted by observation – well, those experimentalists do bungle things up sometimes. But if your theory is found to be against the second law of thermodynamics I can give you no hope; there is nothing to do but to collapse in deepest humiliation.”

Remarque sur l'indépendance vis-à-vis du chemin suivi

Pour écrire

$$dS = dS_1 + dS_2 = C \frac{dT_1}{T_1} + C \frac{dT_2}{T_2} \quad (4)$$

on suppose que l'évolution est réversible. Or l'évolution réelle ne l'est pas. Mais comme S est une fonction d'état, ce $dS_{\text{rév}}$ ne dépend pas du chemin suivi, si bien que le vrai dS et le $dS_{\text{rév}}$ sont les mêmes.

Il faut toutefois qu'une évolution réversible soit théoriquement possible pour pouvoir écrire ceci !

Il s'agit de faire changer la température d'un ou plusieurs solides, et il se trouve qu'il est possible de le faire de façon réversible : il suffit de le faire en mettant en contact chaque solide avec, successivement, un thermostat de température infiniment proche (mais un peu différente) de la température du solide. Il faut donc une infinité de thermostats. (Plus formellement en faisant cela on montre que la création d'entropie est d'ordre 2 en la différence de température solide-thermostat, bref...)

À noter que dans ce cas l'évolution sera réversible, mais le système (le ou les solides) ne sera pas isolé : il échange avec les thermostats. On aura donc $\Delta S = \delta S_e$.

Dans le cas réel où l'ensemble est isolé, on a irréversibilité. On a cette fois $\Delta S = \delta S_c$.

Mais les deux ΔS sont les mêmes car pour ce système (le ou les solides) on est allé du même état initial au même état final.

III Transferts thermiques liés aux frottements, chaleur créée : masse glissant sur un plan

On considère un cube de masse M posé sur un support de masse très supérieure à celle du cube. Le système {cube+support} est isolé.

On donne au cube une vitesse initiale V_G , puis on le laisse évoluer librement.

On suppose que les frottements entre le cube et le support sont de type solide : $\|\vec{f}\| = \mu Mg$ est constant tout au long du mouvement.

On note L la distance parcourue par le cube avant qu'il ne s'arrête.

Point de vue avec le système {support+cube}

Le plus raisonnable est de considérer le système {support+cube}. Le premier principe indique que :

$$\boxed{-\frac{1}{2}MV_G^2 + \Delta U_{\text{cub}} + \Delta U_{\text{sup}} = 0.} \quad (5)$$

Cette expression est très pertinente, car elle indique que l'énergie cinétique initiale est convertie en augmentation d'énergie interne : $\Delta U_{\text{cub}} + \Delta U_{\text{sup}} = \frac{1}{2}MV_G^2$. Si on écrit que $\Delta U_{\text{cub}} + \Delta U_{\text{sup}} = (C_{\text{cub}} + C_{\text{sup}})\Delta T$, on peut déterminer l'élévation de température. On a donc quelque chose d'opérationnel.

Point de vue avec le système {cube} et {support} séparément

- Le travail des forces de frottement, reçu par le cube, est $W_{\rightarrow\text{cub}} = \int \vec{f} \cdot \vec{dl} = -\mu MgL$.
- Le travail des forces de frottement, reçu par le support, est $W_{\rightarrow\text{sup}} = \int -\vec{f} \cdot \vec{dl} = 0$ car le support ne bouge pas
- 1^{er} principe au cube : $-\frac{1}{2}MV_G^2 + \Delta U_{\text{cub}} = W_{\rightarrow\text{cub}} + Q_{\rightarrow\text{cub}}$.
- 1^{er} principe au support : $0 + \Delta U_{\text{sup}} = 0 + Q_{\rightarrow\text{sup}}$.

En additionnant les trois premiers principes, on obtient

$$Q_{\rightarrow\text{cub}} + Q_{\rightarrow\text{sup}} = -W_{\rightarrow\text{cub}} = \mu MgL > 0. \quad (6)$$

Ce résultat peut étonner, puisqu'on a deux objets dans le système, et habituellement le transfert thermique de 1 vers 2 est l'opposé du transfert de 2 vers 1. Alors qu'ici ils sont tous deux strictement positifs. On a l'impression qu'il y a une "chaleur créée" $Q_{\rightarrow\text{cub}} + Q_{\rightarrow\text{sup}} > 0$, concept qui s'oppose à la définition habituelle de transfert thermique (transfert = entre deux systèmes, opposé à création)

On trouve dans la littérature un débat toujours en cours au sujet de l'acceptabilité de ce $Q_{\rightarrow\text{cub}} + Q_{\rightarrow\text{sup}} > 0$. Voir BUP 812(1) [2], Besson, qui est contre; BUP 832 [7], Roux et Seigne, qui est pour; ou BUP 775 [3], Dettwiller, qui explique que c'est un concept inexistant physiquement mais didactiquement intéressant (voir aussi 775(2) [4] Dettwiller, pour une discussion des échanges entropiques); BUP 724 [1], Barrat, qui refuse d'appliquer le premier principe au sous système cube ou support car la nature des transferts reçus par ces sous-système (chaleur ou travail) n'est pas clairement définie : il faudrait, pour faire de la thermodynamique, considérer des systèmes pour lesquels cette nature est claire et donc délimités par "des dispositifs de fils, poulies, leviers, engrenages, etc..., idéaux, c'est-à-dire sans frottements" (par ex. dans l'expérience de Joule on ne considérerait jamais le système {fluide}).

Même chose, mais on introduit une interface S_3 à la frontière

Pour aboutir à une situation satisfaisante, on peut utiliser le modèle suivant : ces transferts thermiques proviennent d'une fine interface entre les deux solides (volume compliqué où les interactions de frottement ont lieu), et ce volume constitue un troisième sous-système qui reçoit un travail $-W_{\rightarrow\text{cub}}$, voit donc son énergie interne augmenter, et transfère son énergie interne par transferts thermiques $Q_{\rightarrow\text{cub}} + Q_{\rightarrow\text{sup}}$. Le bilan pour cette interface s'écrirait justement comme l'équation 6.

On a donc un modèle satisfaisant : on n'a pas de "chaleur créée", on évite également une modélisation microscopique des frottements, on aboutit au résultat utile $\Delta U_{\text{cub}} + \Delta U_{\text{sup}} = \frac{1}{2}MV_G^2$ qui permet d'obtenir l'élévation de température.

C'est d'ailleurs plus ou moins aussi le modèle finalement retenu par Dettwiller (il considère une pellicule fine pour chaque solide, les pellicules transformant le travail des actions de contact en chaleur vers les deux solides, ce que nous disons aussi). Cet auteur va plus loin en effectuant un bilan d'entropie.

D'autres modèles sont possibles, par exemple celui de BUP 812(1), Besson, qui modélise les frottements et montre que $W_{\rightarrow\text{cub}} + W_{\rightarrow\text{sup}} = 0$ car les points d'application microscopique des forces de frottement sont des points de contact entre les deux solides, qui vont donc à la même vitesse ; et la force de sup sur cube étant opposée à celle de cube sur sup, les travaux sont opposés. Chez cet auteur on a donc $Q_{\rightarrow\text{cub}} + Q_{\rightarrow\text{sup}} = 0$. Mais on a toujours $\Delta U_{\text{cub}} + \Delta U_{\text{sup}} = \frac{1}{2}MV_G^2$.

On arrive à une conclusion similaire à celle du cas de la mise en contact des deux solides : le raisonnement sur le système total donne déjà les relations pertinentes et opérationnelles, et considérer séparément les objets revient à se compliquer la tâche, force à introduire un sous-système "interface", pour finalement retrouver la même chose.

On n'ira donc pas jusqu'à suivre Barrat qui interdit de considérer ces sous-systèmes, mais clairement nous le déconseillons.

IV TEC versus 1^{er} principe, démonstration mécanique du 1^{er} principe

On s'intéresse ici à l'utilisation conjointe du théorème de l'énergie cinétique (TEC) et du premier principe, des problèmes que cela peut amener, et d'une démonstration du premier principe à partir du TEC.

IV.1 Introduction : exemple de la masse glissant sur un plan

On considère la même expérience que dans la partie précédente. un cube de masse M posé sur un support de masse très supérieure à celle du cube. Le système {cube+support} est isolé. On donne au cube une vitesse initiale V_G , puis on le laisse évoluer librement. On suppose que les frottements entre le cube et le support sont de type solide : $\|\vec{f}\| = \mu Mg$ est constant tout au long du mouvement. On note L la distance parcourue par le cube avant qu'il ne s'arrête.

Dans le cas du cube

Le théorème de l'énergie cinétique (TEC) s'écrit : $\Delta E_c = W_{\text{ext}} + W_{\text{int}}$, soit ici :

- TEC au cube : $-\frac{1}{2}MV_G^2 = W_{\rightarrow\text{cub}} = -\mu MgL$.
- TEC au support : $0 = 0$ ($W_{\rightarrow\text{supp}} = 0$ car le support est immobile).
- TEC à {support+cube} : $-\frac{1}{2}MV_G^2 = W_{\rightarrow\text{cub}} = -\mu MgL$ (ici $W_{\rightarrow\text{cub}}$ est présent comme travail des forces intérieures au système).

Tous ces TEC donnent donc une seule information, qui d'ailleurs permet de déterminer l'avancée L du

cube :
$$L = \frac{V_G^2}{2\mu g}.$$

Mais on remarquera la différence entre le 1^{er} ppe appliqué au cube et le TEC appliqué au cube :

$$\begin{cases} -\frac{1}{2}MV_G^2 = W_{\rightarrow\text{cub}} \\ -\frac{1}{2}MV_G^2 + \Delta U_{\text{cub}} = W_{\rightarrow\text{cub}} + Q_{\rightarrow\text{cub}} \end{cases} \quad (7)$$

Ce qui implique de dire que $\Delta U_{\text{cub}} = Q_{\rightarrow\text{cub}}$. Est-ce correct ? Ceci semble dire que les échanges macroscopique et microscopique d'énergie sont complètement décorrélés.

Dans le cas général

D'une manière plus générale, on peut s'interroger sur le lien entre le TEC et le 1^{er} principe. Ils disent que :

$$\begin{cases} \Delta U + \Delta E_c = W_{\text{ext}} + Q \\ \Delta E_c = W_{\text{ext}} + W_{\text{int}}. \end{cases} \quad (8)$$

(Pour le 1^{er} principe, on met un éventuel ΔE_p coté droite dans W_{ext} de sorte à ce que le W_{ext} du 1^{er} principe et du TEC contiennent tous les deux les travaux des forces extérieures conservatives et non conservatives.)

- Dans le cas où le système est un solide, on a $W_{\text{int}} = 0$, donc le TEC devient $\Delta E_c = W_{\text{ext}}$, et donc le 1^{er} principe se simplifie en $\Delta U = Q$. Il y a découplage entre d'un coté {gain d'énergie interne ΔU et transfert thermique Q } et d'un autre coté {gain d'énergie cinétique ΔE_c et travail W_{ext} }.

Question : a-t-on vraiment rigoureusement le TEC et le 1^{er} principe ? Ou le TEC est-il une approximation du 1^{er} principe qui néglige les degrés de liberté interne ?

- Dans le cas où le système est un gaz dans une enceinte fermée par un piston mobile, on a pour un gaz parfait $W_{\text{int}} = 0$. Le premier principe se simplifie donc encore en $\Delta U = Q$, ce que l'on sait être faux dans le cas général (exemple : compression adiabatique d'un gaz parfait où $Q = 0$ et $\Delta U \neq 0$). Ainsi, peut-on remplacer le ΔE_c du 1^{er} principe par $W_{\text{ext}} + W_{\text{int}}$, pour obtenir $\Delta U + W_{\text{int}} = W_{\text{ext}}$? Apparemment non, pourquoi?

Réponses (voir suite de cette partie pour les détails) : on a rigoureusement :

- ▶ un "TEC macroscopique", obtenu en prenant le produit scalaire de la vitesse du centre de masse \vec{v}_G avec le principe fondamental de la dynamique appliqué au système, il n'y a alors pas de W_{int} dans ce TEC,
- ▶ un "TEC microscopique", obtenu en sommant les TEC appliqués à chaque atome/molécule,
- ▶ et le premier principe.

Avec les propriétés :

- ▶ Le TEC micro est équivalent au premier principe.
- ▶ Le TEC macro apporte une information supplémentaire.

Mais le travail qui intervient dans le TEC macro n'est pas le même que celui qui apparaît dans le premier principe, sauf justement dans le cas d'un solide indéformable en translation, où on peut donc faire l'identification dans ce cas là, mais pas pour un gaz par exemple.

IV.2 Définitions

Considérons un ensemble de N atomes ou molécules. On note m_i et \vec{v}_i la masse et la vitesse de chacun, $M = \sum_i m_i$ la masse totale, \vec{v}_G la vitesse du centre de masse définie par $M\vec{v}_G = \sum_i m_i\vec{v}_i$, et on écrit $\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{v}_i^*$ ce qui est une définition de \vec{v}_i^* .

- On a plusieurs énergies cinétiques :

$$E_{c,\text{tot}} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \stackrel{\text{th. Koenig}}{=} E_c + E_c^* \quad (9)$$

avec $E_c = \frac{1}{2} M v_G^2$ l'énergie cinétique macroscopique (de translation) et $E_c^* = \sum_i \frac{1}{2} m_i (v_i^*)^2$ l'énergie cinétique barycentrique^{1 2}.

On note $\vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i}$ la force exercée par le milieu extérieur sur l'entité i , et $\vec{f}_{j \rightarrow i}$ la force exercée par l'entité j sur l'entité i .

- Résultante des forces extérieures : $\vec{f}_{\text{ext}} = \sum_i \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i}$.

1. Si on a un solide indéformable, on peut mettre E_c^* sous la forme de $\frac{1}{2} J \omega^2$. Si on a un matériau déformable (gaz, liquide, solide avec vibration des molécules/atomes, on parle pour E_c^* d'énergie cinétique microscopique.

2. On peut raffiner les choses si le système considéré est un ensemble de plusieurs solides (il faut appliquer le théorème de Koenig pour chaque solide), ou si on étudie un milieu fluide (théorème de Koenig pour chaque particule de fluide). Ça ne change rien à la discussion.

– Travail des forces extérieures³ :

$$\delta W_{\text{ext}} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_i \vec{v}_i \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} dt \stackrel{v_i = v_G + v_i^*}{=} \vec{v}_G \cdot \vec{f}_{\text{ext}} dt + \sum_i \vec{v}_i^* \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} dt \quad (11)$$

On a donc aussi plusieurs travaux : δW_{ext} tel que défini juste au dessus, qui est réellement le travail total exercé par les forces extérieures, et un travail “macroscopique” $\vec{v}_G \cdot \vec{f}_{\text{ext}} dt$ que l’on peut rencontrer parfois. Les deux ne s’identifient que pour un solide indéformable en translation (pour lequel $v_i^* = 0$, mais doit pouvoir se généraliser au cas en rotation...).

– Travail des forces intérieures :

$$\delta W_{\text{int}} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_i \vec{v}_i \cdot \sum_j \vec{f}_{j \rightarrow i} dt \stackrel{v_i = v_G + v_i^*}{=} \sum_{i,j} \vec{v}_i^* \cdot \vec{f}_{j \rightarrow i} dt. \quad (12)$$

On a utilisé le fait que $\sum_{i,j} \vec{f}_{j \rightarrow i} = \vec{0}$ (principe des actions réciproques).

IV.3 Le “TEC macroscopique”

PFD pour un atome/molécule :

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} + \sum_j \vec{f}_{j \rightarrow i}. \quad (13)$$

On somme ceci sur les N entités, et en utilisant la définition de \vec{v}_G , la définition de \vec{f}_{ext} , et le fait que $\sum_{i,j} \vec{f}_{j \rightarrow i} = \vec{0}$, on obtient :

$$M \frac{d\vec{v}_G}{dt} = \vec{f}_{\text{ext}}. \quad (14)$$

On peut prendre le produit scalaire avec \vec{v}_G et intégrer :

$$\boxed{d \left(\frac{1}{2} M v_G^2 \right) = \vec{f}_{\text{ext}} \cdot \vec{v}_G dt} \quad (15)$$

On a une relation exacte, valable pour un solide, un gaz, etc. dans laquelle le travail des forces intérieures n’apparaît pas. On l’a obtenue en prenant en quelque sorte le premier moment du PFD pour une entité.

On a bien $\frac{1}{2} M v_G^2 = E_c$ tel que défini plus haut, qui est donc le E_c du premier principe (sauf si rotation d’ensemble encore une fois...).

Conclusions

- ▶ Le “TEC macroscopique” est rigoureux. La puissance des forces intérieures n’y apparaît pas, ni l’énergie cinétique microscopique.

Il n’est pas équivalent au premier principe, et apporte donc une information supplémentaire.

- ▶ Le “travail” $\vec{f}_{\text{ext}} \cdot \vec{v}_G dt$ ne s’identifie en général pas au travail total dû à \vec{f}_{ext} , et donc certainement pas au travail apparaissant dans le premier principe. Sauf si le système est un unique solide indéformable en translation. Pour éviter les confusions, ce “travail” est appelé pseudo-travail par un certains nombre d’auteurs (par ex. BUP 812(1), Besson), et notre TEC macroscopique l’équation du pseudo-travail.

Précisons :

- Dans le cas où le système est un unique solide indéformable en translation, on a $\vec{f}_{\text{ext}} \cdot$

3. Dans le cas d’un solide indéformable, on peut prendre un point A et écrire que $\vec{v}_i = \vec{v}_A + \overrightarrow{A_i A} \wedge \vec{\omega}$ avec A_i la position de l’entité i . On a alors

$$\delta W_{\text{ext}} = \sum_i (\vec{v}_A + \overrightarrow{A_i A} \wedge \vec{\omega}) \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} dt = \vec{v}_A \cdot \vec{f}_{\text{ext}} dt + \left(\sum_i \overrightarrow{A A_i} \wedge \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} \right) \cdot \vec{\omega} dt, \quad (10)$$

moment en A

ce qui est une formule bien connue (pour un solide indéformable).

$\vec{v}_G dt = \delta W_{\text{ext}}$, ce δW_{ext} étant bien le travail total exercé par les forces extérieures, c'est-à-dire que c'est bien celui qui intervient aussi dans le premier principe. On peut les identifier.

- Si le système est déformable ($v_i^* \neq 0$, cas d'un gaz, d'un fluide...), ce n'est plus le cas. Si on prend l'exemple d'un gaz dans une enceinte, ce TEC ne nous apporte finalement pas grand chose, puisque \vec{v}_G est généralement négligé. Et $\vec{f}_{\text{ext}} \cdot \vec{v}_G dt$ ne s'identifie aucunement au travail δW_{ext} (ni à celui du TEC microscopique, ni à celui du premier principe, voir ci-dessous).

IV.4 Du "TEC microscopique" au premier principe

TEC pour un atome/molécule :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m_i v_i^2 \right) = \vec{v}_i \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} + \sum_j \vec{v}_i \cdot \vec{f}_{j \rightarrow i}. \quad (16)$$

On somme ceci sur les N entités (donc en quelque sorte on prend le second moment). On obtient alors, en utilisant les définitions de $E_{c,\text{tot}}$, δW_{ext} et δW_{int} (équations 9, 11 et 12) :

$$dE_{c,\text{tot}} = \delta W_{\text{ext}} + \delta W_{\text{int}}. \quad (17)$$

On peut alors utiliser $E_{c,\text{tot}} = E_c + E_c^*$, supposer que les travaux internes dérivent d'une énergie potentielle (hypothèse essentielle) : $\delta W_{\text{int}} = -dE_{p,\text{int}}$, appeler énergie interne la quantité $U = E_c^* + E_{p,\text{int}}$, et finalement aboutir à

$$\boxed{dE_c + dU = \delta W_{\text{ext}}}. \quad (18)$$

C'est l'énoncé du premier principe, sauf que ce que l'on a appelé $\delta W_{\text{ext}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i \vec{v}_i \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} dt$ dans le TEC va se décomposer, dans le 1^{er} principe, en

$$\boxed{\delta W_{\text{ext}} = \delta W_{\text{ext du 1er ppe}} + \delta Q}. \quad (19)$$

Ceci parce que le TEC ne fait pas la différence entre un apport d'énergie par un travail ou par un transfert thermique. Du point de vue du TEC microscopique présenté ici, seul compte la somme des $\vec{v}_i \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i}$. Alors que dans le point de vue de la thermodynamique (qui justement se passe de la description microscopique), cette différence de nature dans les apports d'énergie est importante (pour le second principe et toutes les conséquences qui en découlent).

Conclusions

- Le "TEC microscopique" et le premier principe sont équivalents. Ils sont donc rigoureux, mais n'apportent pas plus d'informations l'un que l'autre.

L'utilisation du premier principe dans le cadre de la thermodynamique est cependant plus puissante, car le formalisme thermodynamique se passe de la description microscopique des phénomènes. Le premier principe postule de plus que l'énergie interne est une fonction d'état, donc caractérisée par un petit nombre de paramètres macroscopiques, ce qui n'est pas démontré par l'approche mécanique.

- On a remarqué en passant que le travail δW_{ext} apparaissant dans le TEC micro n'est pas le même que celui du premier principe : on a $\delta W_{\text{ext}} = \delta W_{\text{ext du 1er ppe}} + Q$.

- Dans le cas d'un solide indéformable en translation, le travail du TEC est $\delta W_{\text{ext}} = \vec{v}_G \cdot \vec{f}_{\text{ext}}$, et le travail que l'on va utiliser lors d'une application du premier principe est le même. On a donc, comme on l'annonçait au départ, $W_{\text{ext du 1er ppe}} = W_{\text{ext du TEC}}$.

- Dans le cas d'un système déformable (gaz parfait ou autre), on a $\delta W_{\text{ext}} = \delta W_{\text{ext du 1er ppe}} + \delta Q$ et on ne peut donc pas identifier δW_{ext} (du TEC) à $\delta W_{\text{ext du 1er ppe}}$.

Exemple : gaz chauffé dans une enceinte indéformable. Dans le TEC : le transfert thermique est compris par le terme $\delta W_{\text{ext}} = \sum_i \vec{v}_i \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} dt$ où les $\vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i}$ correspondent aux

chocs des molécules de la paroi contre celles du gaz et qui leur transmettent en moyenne de l'énergie. Dans le langage du premier principe, le transfert est représenté par δQ , et $\delta W = 0$.

Autre exemple : gaz en compression adiabatique. On a logiquement pour le δW_{ext} du TEC : $\delta W_{\text{ext}} = \sum_i \vec{v}_i \cdot \vec{f}_{\text{ext} \rightarrow i} dt = -pdV$, ce qui correspond au δW du premier principe (et $\delta Q = 0$ dans le premier principe).

Enfin, un peu de bibliographie concernant le lien entre mécanique et premier principe, ainsi en même temps que sur la partition entre ce qui va être un transfert par travail et un transfert thermique : BUP 812(1) [2], Besson ; BUP 832 [7], Roux et Seigne ; BUP 724 [1], Barrat ; BUP 724, Mercier, Zanchi et Perez ([6], non lu).

V Compression d'un gaz dans une enceinte : travail des forces de pression, système à considérer

Cette partie part de la constatation suivante : on considère un gaz à la pression p dans un cylindre fermé par un piston, alors le travail des force de pression reçu par le système {gaz} est donné par $\delta W_g = -pdV$, et non pas $-p_{\text{ext}}dV$ comme on peut parfois le lire.

En effet, $-p_{\text{ext}}dV$ est le travail des forces de pression reçu par le système {gaz+enceinte+piston}. Mais si on considère le système {gaz}, alors le piston exerce sur le système {gaz} une force $p \times S$ (car clairement, le gaz exerce sur le piston une force $p \times S$, donc par principe des actions réciproques le piston exerce une force $p \times S$ (en norme) sur le gaz, le travail des forces de pression est donc cette force scalaire le déplacement du point d'application de la force, soit $\delta W_{\text{pression}} = -pdV$.

Viennent alors des interrogations sur la façon habituelle dont sont conduites les démonstrations de tels problèmes. En conclusion, nous retrouverons sans surprises que :

- La façon la plus simple et la plus rigoureuse d'aboutir aux résultats est toujours de considérer le système total {enceinte + piston + gaz}.
- Si on souhaite résonner sur le sous-système gaz, alors la résolution du problème nécessite des hypothèses supplémentaires (type de frottements, méthode d'arrêt du piston). On peut même aller jusqu'à des simulations numériques. Mais quoiqu'il en soit, on retrouvera toujours les résultats obtenus en raisonnant sur le système total.

V.1 Exemple 1 : compression adiabatique monobare ($p_{\text{ext}} = \text{cst}$)

On considère une enceinte fermée par un piston de surface S , contenant un gaz. Le tout est calorifugé.

La pression et la température extérieures sont p_0 et T_0 .

Le piston est initialement à l'équilibre, avec à l'intérieur de l'enceinte une pression p_0 et une température T_0 . Le volume initial est V_0 .

On place une masse m sur le piston, et après quelques oscillations la position du piston se stabilise, et le volume final est $V_1 < V_0$ (on note 1 l'état final).

Question : déterminer la variation d'énergie interne du gaz (ce qui permet par exemple de déterminer sa température finale).

Rédaction utilisant le système {enceinte + piston + gaz} :

On considère le système {enceinte + piston + gaz}, et la transformation entre les états initiaux et finaux.

On applique le premier principe à ce système pour cette transformation :

$$\Delta U_{\text{gaz}} + \Delta E_{c,\text{piston}} = W + Q. \quad (20)$$

★ On a négligé la variation d'énergie interne de l'enceinte et du piston (capacité calorifique \ll celle du gaz⁴), et la variation d'énergie cinétique de l'enceinte et du gaz.

★ La variation d'énergie cinétique du piston est nulle car le piston est immobile au départ et à la fin⁵.

★ Enfin, $Q = 0$ car le système est calorifugé, et $W = - \int_0^1 p_{\text{ext}}dV = - \left(p_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_1 - V_0)$.

D'où

$$\Delta U_{\text{gaz}} = - \int_0^1 p_{\text{ext}}dV = \left(p_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_0 - V_1). \quad (21)$$

4. On pourrait les considérer, ceci ajouterait simplement les termes $\Delta U_{\text{enceinte}} + \Delta U_{\text{piston}}$ à gauche, que l'on peut estimer par $(C_{\text{enceinte}} + C_{\text{piston}})\Delta T$ dans le modèle de la phase condensée incompressible indilatable. C'est ce que l'on fait en calorimétrie lorsque l'on prend en compte la masse en eau du calorimètre.

5. On lit parfois qu'elle est nulle parce qu'on néglige la masse du piston. Il est très étrange d'écrire ceci : on a un solide immobile ($v = 0$) à l'instant initial et à l'instant final, donc $\Delta E_c = 0$. Peu importe que sa masse soit de 10^{-9} g ou de 10^{24} kg ! C'est de plus une justification qui peut être fautive dans d'autres situations que celle considérée ici.

Résumé des hypothèses : On a supposé (i) $Q = 0$ pour ce système, ce qui signifie qu'il n'y a aucun transfert thermique avec l'extérieur ; (ii) on a considéré uniquement le travail $-p_{\text{ext}}dV$ (pas de frottement visqueux avec l'air extérieur par exemple) ; (iii) $\Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_{\text{gaz}}$.

Il peut y avoir, ou non, des frottements et de la dissipation à l'intérieur de l'enceinte : entre le piston et les parois de l'enceinte, ce qui chauffe les parois et le piston et cette chaleur est restituée au gaz, entre le piston et le gaz sous forme de frottements visqueux ce qui résulte en un travail fourni au gaz, etc.

Mais il faut comprendre que peu importe le détail de ce qu'il se passe à l'intérieur : on vient de démontrer que $\Delta U_{\text{gaz}} = \left(p_0 + \frac{mg}{S}\right) (V_0 - V_1)$, donc ce sera toujours le cas (dans le cadre des hypothèses i, ii, iii).

En particulier, le détail des échanges internes (frottements impliquant un travail ou un transfert thermique, frottements tout au long du mouvement ou uniquement à la fin par impact sur des plots, comment exactement, etc.) va modifier les valeurs prises par le transfert thermique Q_g reçu par le système {gaz} et le travail W_g reçu par ce même système. De même pour les expressions de δQ_g et δW_g . Mais quoiqu'il en soit on devra toujours retomber sur

$$\int (\delta W_g + \delta Q_g) = W_g + Q_g = \Delta U_{\text{gaz}} = \left(p_0 + \frac{mg}{S}\right) (V_0 - V_1). \quad (22)$$

La section qui suit montre comment on retrouve bien ceci avec un exemple particulier d'évolution. Mais on pourrait tout aussi bien arrêter la lecture ici, car l'essentiel est dit !

Rédaction utilisant le système {gaz} :

Intermédiaire : frottements et TEC sur le piston :

Pour que le piston s'immobilise dans l'état final, il est *nécessaire* qu'il y ait de la dissipation. Si on les suppose absents alors le piston oscille infiniment longtemps et le problème n'est plus le même.

- Il peut s'agir de frottements solides du piston contre les parois de l'enceinte : ceci fournit un travail aux parois de l'enceinte et au piston, qui augmente leur énergie interne et élève leur température. Ensuite cette énergie interne est transférée au gaz sous forme de transfert thermique. On note $Q_{\text{fr,tot}}$ le transfert thermique ainsi produit, et le gaz en récupère une fraction α_q (on a $\alpha_q = 1$ si le système {gaz+enceinte+piston} est parfaitement calorifugé et si $\Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_{\text{gaz}}$, c-a-d si on a les hypothèses i et iii).
- Il peut également s'agir de frottements fluides du piston contre le gaz (côté intérieur ou côté extérieur – notamment si c'est une détente). C'est alors un travail qui est directement transmis au gaz (gaz dans le piston ou gaz en dehors). On note $W_{\text{fr,tot}}$ le travail total ainsi produit, et le gaz en récupère une fraction α_w (on a $\alpha_w = 1$ si ces frottements ont lieu du côté intérieur seulement, ce qui est le cas avec l'hypothèse ii).

Si \vec{f} est la résultante de toutes les forces de frottement, on a

$$W_{\text{fr,tot}} + Q_{\text{fr,tot}} = \int_0^1 f \, dl, \quad (23)$$

(f et dl positifs).

On peut exprimer cette intégrale autrement en appliquant le TEC au piston entre les états initiaux et finaux :

$$0 = \Delta E_{c,\text{piston}} = - \int_0^1 f \, dl - \int_0^1 p \times S \, dl + \int_0^1 p_{\text{ext}} \times S \, dl \quad (24)$$

(on prend $dl > 0$ à chaque fois, d'où les signes, car frottements et pression interne s'opposent au mouvement alors que la pression externe se fait dans le sens du mouvement).

Donc on en déduit que

$$\int_0^1 f \, dl = \int_0^1 (p_{\text{ext}} - p) S \, dl. \quad (25)$$

Et comme $Sdl = -dV$ (puisque $dV < 0$ pour notre compression), on a

$$\boxed{\int_0^1 f dl = \int_0^1 (p - p_{\text{ext}})dV.} \quad (26)$$

Retour au problème...

On considère le système {gaz}, et la transformation entre les états initiaux et finaux.

On applique le premier principe à ce système pour cette transformation :

$$\Delta U_{\text{gaz}} = W_g + Q_g. \quad (27)$$

On a $Q_g = \alpha_q Q_{\text{fr,tot}}$ et $W_g = -\int_0^1 pdV + \alpha_w W_{\text{fr,tot}}$ (le premier terme dans le travail est le travail des forces de pression⁶).

Plaçons nous dans le cadre des hypothèses i, ii et iii, qui doivent normalement permettre de retrouver le résultat de l'équation 21. On a alors $\alpha_q = \alpha_w = 1$, et donc :

$$\begin{aligned} \Delta U_g &= W_g + Q_g \\ &= -\int_0^1 pdV + W_{\text{fr,tot}} + Q_{\text{fr,tot}} \\ &= -\int_0^1 pdV + \int_0^1 f dl \\ &= -\int_0^1 pdV + \int_0^1 (p - p_{\text{ext}})dV \\ &= -\int_0^1 p_{\text{ext}}dV, \end{aligned} \quad (28)$$

ce qui est bien ce qu'il fallait.

Conclusions :

- On a en général $Q_g \neq 0$ et $W_g \neq -p_{\text{ext}}\Delta V$ car ceci dépend du type de frottements, et on a encore moins les versions infinitésimales car les frottements peuvent varier au cours du mouvement.

Mais dans le cadre des hypothèses i, ii et iii on a toujours $Q_g + W_g = -p_{\text{ext}}\Delta V$.

- Dans le cas où on sort des hypothèses i, ii ou iii, alors la variation d'énergie interne du gaz dépend de la fraction du travail des forces de frottements récupérée par le gaz, de la fraction du transfert thermique dû à l'échauffement des parois récupéré par le gaz, tout ceci étant lié entre autres aux capacités calorifiques des autres éléments.

C'était assez évident.

Il est alors beaucoup plus simple de raisonner sur le système {enceinte+gaz+piston} (comme en calorimétrie) pour lequel on écrit la capacité calorifique totale.

On remarque d'ailleurs que la pression du gaz n'a même pas à être définie si on adopte ce point de vue, ce qui autorise le traitement de transformations non quasi statiques.

V.2 Exemple 2 : même chose mais monotherme au lieu de adiabatique

Cette fois l'enceinte est en contact avec un thermostat à la température T_0 .

Voir notes de Jean-Baptiste!

Les conclusions sont les mêmes : on a déjà toute l'information en considérant le système global.

6. En effet, ce travail n'est pas $-p_{\text{ext}}dV$. Le piston exerce sur le système {gaz} une force $p \times S$ (car clairement, le gaz exerce sur le piston une force $p \times S$, donc par principe des actions réciproques le piston exerce une force $p \times S$ (en norme) sur le gaz).

Le travail des forces de pression est donc cette force scalaire le déplacement du point d'application de la force, soit $\delta W_{\text{pression}} = -pdV$.

V.3 Exemple 3 : compression adiabatique avec équilibre à tout instant et sans frottements ($p_{\text{ext}} \simeq p$)

Même situation que 1, mais cette fois on ajoute doucement des petites masses dm sur le piston (ou toute autre version équivalente).

On suppose qu'il n'y a pas de frottements.

Donc finalement, on suppose qu'à tout instant, $p_{\text{ext}} \simeq p$.

- Système {enceinte + piston + gaz} : $\delta W = -p_{\text{ext}}dV$.
- Système {gaz} : $\delta W_g = -pdV$.

Or $p_{\text{ext}} \simeq p$, donc $\delta W = \delta W_g$, c'est-à-dire que dans toutes les situations où $p_{\text{ext}} \simeq p$, on peut choisir indifféremment le système {gaz} ou {enceinte + piston + gaz} pour le calcul du travail.

Ce choix est également indifférent pour le calcul du transfert thermique, puisque $p_{\text{ext}} \simeq p$ à tout instant implique l'absence de frottements et donc de chaleur associée.

Mais comment rédiger une réponse d'exercice ?

On rencontre souvent ceci :

1. Premier principe au système {gaz} : $dU_{\text{gaz}} = \delta W_g + \delta Q_g$,
2. avec $\delta Q_g = 0$ car adiabatique,
3. et $\delta W_g = -p_{\text{ext}}dV$, or $p = p_{\text{ext}}$, donc $\delta W_g = -pdV$.

Ce n'est pas faux car comme on l'a dit dans le cas où $p_{\text{ext}} \simeq p$ à tout instant on a bien tout ceci. Mais c'est une rédaction bien alambiquée : dans le point 3 on a en réalité directement et toujours $\delta W_g = -pdV$ (alors que la rédaction utilisée laisse croire que c'est la relation $\delta W_g = -p_{\text{ext}}dV$ qui est générale, et qu'on la simplifie ici dans le cas particulier où $p = p_{\text{ext}}$...).

Une rédaction correcte serait de considérer le système {enceinte + piston + gaz}.

On explique que le premier principe s'écrit $dU_{\text{gaz}} = \delta W + \delta Q$ car on néglige les variations d'énergie interne de l'enceinte et du piston, car on néglige les variations d'énergie cinétique du gaz, de l'enceinte évidemment, *et du piston car il est à tout instant à l'équilibre*.

Puis pour ce système, $\delta Q = 0$ et $\delta W = -p_{\text{ext}}dV$, ce qui donne aussi $-pdV$ car $p = p_{\text{ext}}$.

Ou alors on considère le système {gaz} et on peut dire directement que le premier principe s'écrit $dU_{\text{gaz}} = \delta W_g + \delta Q_g = -pdV + 0$.

Mais cette version (bien que tout à fait rigoureuse) n'est pas accessible aux étudiants de CPGE car on ne leur apprend jamais que $\delta W_g = -pdV$.

Mais il faudrait éviter de faire un mélange des deux possibilités précédentes...

V.4 Exemple 4 : compression avec équilibre à tout instant et avec frottements ($p_{\text{ext}} \simeq p + f/S$)

Cette fois $p_{\text{ext}} \neq p$, il faut donc se méfier.

On peut en fait reprendre exactement la rédaction de l'exemple 1, en remplaçant les Δ par des d .

VI Conséquence de $\delta W_{qs} = -pdV$ pour un gaz : on a la loi de Laplace pour une quasi-statique adiabatique

Loi de Laplace

On suppose ici que l'évolution est suffisamment lente pour qu'il y ait existence à chaque instant des grandeurs p , T , U , S pour le gaz. On peut appeler ceci une évolution quasi-statique, mais il s'agit d'une forme assez faible de quasi-staticité (en particulier on ne demande pas l'équilibre avec le milieu extérieur, ni mécanique ni thermique).

On a vu que pour le système {gaz}, les travaux des forces de pression s'écrivent toujours

$$\delta W_{qs} = -pdV. \quad (29)$$

Mais alors, comme pour une évolution quasi-statique on a aussi (car les variables sont définies) :

$$dU = TdS - pdV \quad (30)$$

d'une part, et

$$\begin{aligned} dU &= \delta W_{qs} + \delta Q_{qs} \\ &= -pdV + \delta Q_{qs} \end{aligned} \quad (31)$$

d'autre part, et bien

$$\delta Q_{qs} = TdS, \quad \text{soit } dS = \frac{\delta Q_{qs}}{T}. \quad (32)$$

Si en plus la transformation subie par le gaz est adiabatique ($\delta Q_{qs} = 0$ pour le gaz), alors $TdS = \delta Q_{qs} = 0$, et on a

$$\frac{nR}{\gamma - 1} dT = TdS - \frac{nRT}{V} dV \quad \text{qui devient} \quad \frac{nR}{\gamma - 1} dT = -\frac{nRT}{V} dV, \quad (33)$$

et on a la loi de Laplace.

En conclusion, il suffit que l'évolution du gaz soit quasi-statique (dans le sens où il y a existence à chaque instant de p , T , U , S) et adiabatique pour avoir la loi de Laplace.

Elle est alors aussi, d'après la démonstration ci-dessus, isentropique. Et l'entropie créée par le gaz est nulle (cf ci-dessous).

Continuons. On a sous ces hypothèses :

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c, \quad \text{et donc, comme } \delta Q = 0, \quad \text{on a } \delta S_c = 0 \quad (34)$$

pour le gaz (pas nécessairement pour tout le système).

Retour en arrière et lien entre transfert thermique et irréversibilité

On reprend une évolution quasi-statique pour le gaz. On a donc pour le gaz :

$$\delta W = -pdV. \quad (35)$$

Or si on admet que $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$, alors

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{devient} \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c, \quad (36)$$

et donc on a $\delta S_c = 0$ si et seulement si $\delta Q = 0$ ou $T = T_{\text{ext}}$ (en plus de l'hypothèse quasi-statique nécessaire à l'existence de T , p).

On a donc montré qu'un échange de chaleur ($\delta Q \neq 0$ donc) non isotherme est irréversible.

Réciproquement, on a montré qu'une évolution pour laquelle $\delta W = -pdV$ et $\delta S_e = \delta Q/T$ est réversible ($\delta S_c = 0$) (en l'absence de réactions chimiques, car sinon $dU = TdS - pdV + ad\xi$, et on aboutit à $\delta S_c = Ad\xi/T$ avec A affinité).

Attention, on parle de $\delta S_c = 0$ pour le gaz, pas forcément pour l'ensemble du système (piston + enceinte + gaz + milieu extérieur).

VII Causes d'irréversibilité

On considère un système fermé, dont l'énergie interne s'écrit $U(S, V, n_i)$. Les variables d'état choisies sont S, V , et les quantités de matière des différents constituants n_i . S'il y a présence d'une enceinte, d'un cylindre et d'un piston, d'un bécher, on l'inclue dans le système.

- **1^{re} identité** : Par différenciation de U on a

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \frac{\partial U}{\partial n_i} dn_i. \quad (37)$$

Si les n_i évoluent suite à une réaction chimique ou physique d'équation $\sum_i \nu_i A_i = 0$, alors on a $n_i(t) = n_i^0 + \nu_i \xi(t)$ avec ξ l'avancement, ν_i le nombre stœchiométrique du constituant A_i (positif si produit, négatif si réactif).

Ainsi $dn_i = \nu_i d\xi$, et $\sum_i \frac{\partial U}{\partial n_i} dn_i = \sum_i \frac{\partial U}{\partial n_i} \nu_i d\xi = -A_u d\xi$ avec $A_u \equiv -\Delta_r U \equiv -\sum_i \frac{\partial U}{\partial n_i} \nu_i$.

On a alors

$$dU = TdS - pdV - A_u d\xi, \quad \text{soit} \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} + \frac{A_u d\xi}{T}. \quad (38)$$

- **Travail, entropie échangée** : On a $\delta W_{\text{pression}} = -p_{\text{ext}} dV$ (on a inclue les parois dans le système) et $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$.

- **1^{er} et 2nd principes** :

On a $dU = -p_{\text{ext}} dV + \delta Q + \delta W'$ et $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$.

Bilan, on isole δS_c :

$$\begin{aligned} \delta S_c &= dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \\ &= \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} + \frac{A_u d\xi}{T} - \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \\ &= \frac{-p_{\text{ext}} dV + \delta Q + \delta W'}{T} + \frac{pdV}{T} + \frac{A_u d\xi}{T} - \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \\ &= (p - p_{\text{ext}}) \frac{dV}{T} + \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right) + \frac{\delta W'}{T} + \frac{A_u d\xi}{T} \end{aligned} \quad (39)$$

$$\boxed{T \delta S_c = (p - p_{\text{ext}}) dV + \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} (T_{\text{ext}} - T) + \delta W' + A_u d\xi.}$$

Commentaires :

Raisonnons d'abord avec $\delta W' = 0$ et $d\xi = 0$.

- Si $T \neq T_{\text{ext}}$ il y a création d'entropie. On retrouve le fait que des gradients de température entraînent de l'irréversibilité. Un exemple parmi d'autres est un changement d'état avec un milieu extérieur à une température différente de celle du milieu.

Remarquons qu'on a toujours $\delta Q(T_{\text{ext}} - T) \geq 0$.

- Si $p \neq p_{\text{ext}}$ il y a création d'entropie. Il ne faut donc pas de déséquilibre mécanique.

Remarquons qu'on a toujours $(p - p_{\text{ext}}) dV \geq 0$.

- On a ici une démonstration du fait que réversible implique $T = T_{\text{ext}}$ et $p = p_{\text{ext}}$ à tout instant.

Cela dit, si c'est rigoureusement le cas alors le système n'évolue pas. Il y aura donc en pratique un léger déséquilibre pour assurer l'évolution. Pour savoir si un processus peut être rendu réversible dans la limite d'une transformation infiniment lente, il faut expliciter les différents termes ci-dessus. Par exemple ... Donc comme il est d'ordre deux, on peut ...

Ensuite :

- Réaction chimique.
- Travail reçu électrique.

Tout ceci est à mettre en regard avec un peu de concret, par exemple le rendement d'une machine motrice ditherme s'écrit :

$$\eta = \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) - T_f \frac{S_c}{Q_c}, \quad (40)$$

donc la création d'entropie abaisse le rendement.

VIII Changement d'état et réversibilité

Un changement d'état est-il réversible ?

Clairement non pour les changements brutaux du type dans enceinte indéformable.

Mais pour un changement monobare assez lent ? (assez lent voulant au moins dire isobare à $p = p_{\text{ext}}$)

De façon générale, se souvenir qu'un échange thermique (par échauffement, refroidissement ou changement d'état) est irréversible dès que la température du fluide est différente de celle de la source. (Car il y a alors des gradients de température et donc de l'entropie créée.)

Donc oui si le fluide changeant d'état le fait en étant tout le temps à l'équilibre thermodynamique, car ceci implique qu'il le fait de façon isotherme avec un milieu extérieur à la température du changement d'état.

Ceci implique un changement d'état avec $T_{\text{ext}} = T$ et qui donc a lieu infiniment lentement.

Cependant en pratique le milieu extérieur n'est pas à la température du changement d'état (sinon celui-ci est infiniment lent, voire n'a pas lieu), et la situation est toujours hors équilibre quelque part en volume, surtout vers les frontières où il y a des gradients thermiques et donc de la création d'entropie. La création d'entropie est donc localisée dans les zones hors équilibre, vers les bords. Elle est presque nulle en volume (loin des bords) car il y a là presque équilibre.

Il faudrait cependant quantifier la création d'entropie pour des conditions usuelles, pour voir si ceci est significatif.

Même chose si changement d'état dans un écoulement : il suffit de considérer une particule de fluide qui change d'état tout en s'écoulant (système fermé). Irréversible si dès que $T_{\text{ext}} \neq T_{\text{particule}}$.

IX Résistance et effet Joule : travail ou transfert thermique ? entropie créée ?

Bilan sur le système {résistance} : $dU = \delta W + \delta Q$ avec $\delta W = RI^2 dt$ et $-\delta Q$ le transfert thermique cédé à l'extérieur (au gaz de l'enceinte dans laquelle est la résistance par exemple).

Donc si on considère le système {résistance}, ou le système {résistance + gaz + enceinte}, c'est bien un travail qui est reçu, et non pas un transfert thermique. Voir Dettwiller [3, 4], ou Diu [5] p. 61 et p. 84.

Mais si on considère le système gaz seul, c'est un transfert thermique (en provenance du corps de la résistance). Comme d'habitude, il est simple de considérer {gaz} si on néglige la capacité calorifique de l'enceinte et de la résistance, et que donc c'est le gaz qui reçoit tout. Sinon il faut considérer {résistance + gaz + enceinte}.

En terme d'entropie créée maintenant : quelle est l'entropie créée par effet joule ? On peut utiliser la formule générale pour le taux de création volumique d'entropie (Diu [5] p. 510) :

$$\dot{s}_c = \vec{J}_u \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + \vec{J}_n \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \frac{-\mu}{T} + \dots \quad (41)$$

avec $\vec{J}_n = \frac{\vec{j}}{-N_A e}$, \vec{j} le vecteur densité volumique de courant, $\mu = \mu_0(T) - N_A e \varphi$ le potentiel chimique des électrons, φ le potentiel électrique, $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} \varphi$ le champ électrique.

Supposons que T soit uniforme dans la résistance (on ne s'intéresse qu'à l'entropie créée par effet Joule, pas à celle créée par les transferts thermiques avec gradients de T). Il reste alors le second terme seulement, et finalement on a

$$\dot{s}_c = \frac{\vec{j} \cdot \vec{E}}{T}. \quad (42)$$

Soit encore si on utilise la loi d'Ohm et qu'on intègre sur le volume de toute la résistance :

$$\delta S_c = \frac{RI^2}{T} dt. \quad (43)$$

(On peut en fait ne pas utiliser la loi d'Ohm, on a simplement $\delta S_c = \frac{UI}{T} dt$, valable dès qu'il y a un courant d'électrons dans une différence de potentiel U , la création d'entropie étant inévitable à cause du gradient de potentiel chimique μ , lui même dû au gradient du potentiel électrique).

Références

- [1] J.-P. Barrat. Remarques sur les bases de la thermodynamique. Bull. Un. Phys., 724(1) :675, 1990.
- [2] H. Besson. Bilans énergétiques : une mise au point conceptuelle. Bull. Un. Phys., 812 :383, 1999.
- [3] L. Dettwiller. Création de chaleur et échanges énergétiques : I. Application à l'étude thermodynamique du contact de deux solides avec frottement et de l'effet JOULE. Bull. Un. Phys., 775(1), 1995.
- [4] L. Dettwiller. Création de chaleur et échanges énergétiques : II. Applications à l'analyse entropique du contact de deux solides avec frottement et de l'effet JOULE. Bull. Un. Phys., 775(2), 1995.
- [5] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. Thermodynamique. Hermann, 2007.
- [6] J. M. Mercier, G. Zanchi, and J.-P. Perez. Énergie mécanique, énergie interne, énergie et premier principe de la thermodynamique. Bull. Un. Phys., 724 :685, 1990.
- [7] P. Roux and J.-R. Seigne. L'énergie en mécanique et en thermodynamique. Bull. Un. Phys., 832 :491, 2001.