

# Réversibilité

<b>I Transformations réversibles : une première définition sans l'entropie</b>	<b>1</b>
I.1 Exemples introductifs	1
I.2 Une définition en termes d'inversion du sens	2
I.3 Une justification mathématique de cette formulation ?	3
<b>II La réversibilité en termes de dégradation de l'énergie</b>	<b>7</b>
II.1 Dégradation de l'énergie	7
II.2 L'entropie créée quantifie l'énergie dégradée	9

**Résumé :**

Le cadre mathématique est clair : la réversibilité est rigoureusement liée à l'absence de création d'entropie. L'objectif de ces pages est une double traduction de ceci : en termes plus intuitifs, et en termes de dégradation de l'énergie.

Rien n'est neuf dans l'approche que nous présenterons : les ingénieurs l'utilisent (voir Lallemand), et on en trouve un exposé dans le BUP (Dondé). Nous ne parlerons pas non plus d'axiomatisation de la thermodynamique (construction de  $T$ , de  $S...$ ), voir pour cela ...

## I Transformations réversibles : une première définition sans l'entropie

### I.1 Exemples introductifs

Nous tentons ici une première définition : une transformation est réversible si on peut à tout moment inverser le sens de la transformation en modifiant très peu les conditions externes.

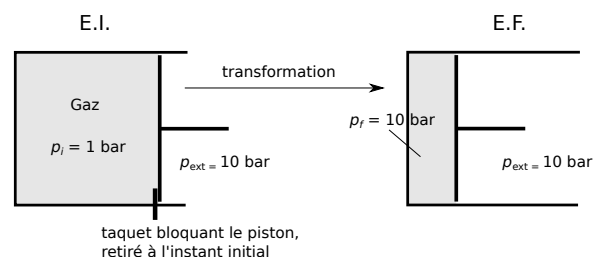
Ceci permet en effet de revenir à l'état initial sans surcote énergétique, et donc de recommencer. C'est proche de la définition que donne Carnot en 1824, alors que l'entropie n'existe pas (et c'est ce qui permettra à Clausius de construire l'entropie). Illustrons ceci sur trois exemples.

**Exemples :**

- ▶ Un verre tombe au sol et se brise : on comprend bien qu'il va falloir beaucoup modifier le milieu extérieur pour retrouver l'état initial! → la transformation est irréversible.
- ▶ Une compression (cf schéma), initialement  $p_i = 1$  bar et  $p_{ext} = 10$  bar, puis on relâche le piston. Le piston se stabilise à nouveau, tel que  $p_f = 10$  bar.

Pour revenir à l'état initial il faut changer  $p_{ext}$  : le faire passer de 10 bar à 1 bar. Ce n'est pas un changement infinitésimal. *La transformation n'est pas réversible.*

Il y a donc une condition sur  $p_{ext}$  pour que la transformation soit réversible : qu'initialement,  $p_{ext}$  soit supérieur mais très proche de  $p_i$



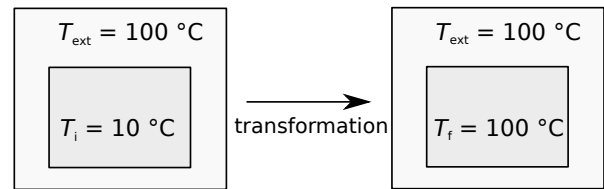
Imaginons alors un protocole pour réaliser une compression de  $p_i = 1$  bar à  $p_f = 10$  bar de façon réversible : faire une succession de petites transformations réversibles : mettre en contact avec  $p_{ext} = 1,1$  bar, 1,2 bar, etc. On peut alors bien à tout instant changer le sens de la TF par une petite modification du milieu extérieur.

**Bilan : il faut avoir  $p \simeq p_{ext}$  à tout instant pour s'approcher d'une transformation mécanique réversible.**

- On place un solide de température  $T_i = 10^\circ\text{C}$  au contact d'un thermostat à  $T_{\text{ext}} = 100^\circ\text{C}$ .

Dans l'état final, la température du solide est  $T_f = 100^\circ\text{C}$ .

Pour revenir à l'état initial, il faut changer la température du thermostat et la faire descendre à  $10^\circ\text{C}$  : ce n'est pas un petit changement, la transformation est irréversible.



Il y a donc une condition sur  $T_{\text{ext}}$  pour que la transformation soit réversible : qu'initialement,  $T_{\text{ext}}$  soit supérieure mais très proche de  $T_i$ .

Imaginons alors un protocole pour réaliser un passage de  $T_i = 10^\circ\text{C}$  à  $T_f = 100^\circ\text{C}$  de façon réversible : faire une succession de petites transformations réversibles : mettre en contact avec  $T_{\text{ext}} = 10,01^\circ\text{C}$ , puis  $10,02^\circ\text{C}$ , etc.

**Bilan : il faut avoir  $T \simeq T_{\text{ext}}$  à tout instant pour s'approcher d'un transfert thermique réversible.**

Ceci nous mène à la définition qui suit.

## 1.2 Une définition en termes d'inversion du sens

### Transformation réversible (1<sup>re</sup> définition)

Soit un système fermé. Il peut suivre une transformation :

- **Mécaniquement réversible** si  $\forall t$ ,  $p$  définie, uniforme, et  $p = p_{\text{ext}}$   
 Concerne les parties mobiles. Impossible si frottements non négligeables.
- **Thermiquement réversible** si  $\forall t$ ,  $T$  définie, uniforme, et  $T = T_{\text{ext}}$   
 Concerne les transferts thermiques : ils doivent donc avoir lieu avec une source de même température.

**Une transformation réversible est à la fois mécaniquement et thermiquement réversible.**

Attention, l'implication n'est valable que dans un sens.

Réversible implique davantage que cela car il peut y avoir d'autres sources d'irréversibilité : effet Joule, ou causes physico-chimiques : réactions chimiques, changements d'état, diffusion de matière... (cf remarques ci-dessous)

**La définition toujours valable de la réversibilité est que l'on doit pouvoir, à tout instant, inverser le sens de la transformation en modifiant très peu les conditions externes.**

Les causes physico-chimiques d'irréversibilité sont détaillées plus loin. On y trouve :

- Échange de matière avec l'extérieur (système non fermé) : réversible si  $\forall t$ ,  $\mu$  défini, uniforme, et  $\mu = \mu_{\text{ext}}$  (exemple 2).
- Échange de matière interne (diffusion) : réversible si les  $\mu_i$  sont définis et uniformes (ce qui n'est pas possible s'il y a diffusion).<sup>1</sup>
- Changement d'état : il est réversible si, en plus d'être mécaniquement et thermiquement réversible, il a lieu à  $p$  et  $T$  tels que  $p = p_{\text{sat}}(T)$  (c'est équivalent à  $\forall t$ ,  $\mu_{\text{phase 1}} = \mu_{\text{phase 2}}$ ).

Exemple : l'eau d'un verre qui s'évapore dans une pièce n'est pas une transformation réversible ; un glaçon qui fond dans une pièce à  $20^\circ\text{C}$  peut-être physico-chimiquement réversible car les zones

1. Il y a une exception l'uniformité de  $\mu$  : une stratification due à la pesanteur.

fondues sont à 0 °C, mais ne sera pas thermiquement réversible à cause de zones de gradients de température ; vaporisation d'une goutte d'eau placée dans une enceinte initialement sous vide : non réversible.

- Réaction chimique : la transformation n'est alors jamais réversible, sauf si de l'énergie est récupérée/injectée dans le système par exemple via une pile/électrolyse ou un phénomène d'osmose (exemple 3).

### Les principales causes d'irréversibilité :

<p><b>Inhomogénéité de pression</b></p> <p>Détente de Joule Gay-Lussac          - Robinet largement ouvert : la détente est rapide          - Robinet très peu ouvert : la détente est lente          Dans tous les cas elle est <b>irréversible</b>.</p>	<p><b>Inhomogénéité de température</b></p> <p>Deux solides de T différentes échangeant de la chaleur à travers un barreau conducteur.          - Barreau large : le transfert est rapide          - Barreau mince : le transfert est lent          Dans tous les cas il est <b>irréversible</b>.</p>	<p><b>Inhomogénéité de concentration</b></p> <p>Un colorant diffuse dans un liquide. Que la diffusion soit lente ou rapide, elle est <b>irréversible</b>.</p>	
<p><b>Frottements</b> solides ou visqueux</p> <p>ils transforment de l'énergie mécanique en énergie interne, et le contraire ne peut pas être fait sans d'importantes modifications (utiliser un moteur par ex.)</p>	<p><b>Réactions chimiques</b> sauf si exploitées par une pile</p> $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	<p><b>Changement d'état</b> sauf s'il a lieu à T et p tels que <math>p = p_{\text{sat}}(T)</math></p> <p>cf chapitre 4</p>	<p><b>Effet Joule</b> n'est jamais réversible car la chaleur produite ne peut pas être retransformée en puissance électrique sans de grosses modifications du milieu extérieur !</p>

**Attention :** l'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir de l'état final à l'état initial (il est en général *possible* de faire aller un système vers n'importe quel état en le forçant de manière adéquate), mais l'impossibilité de le faire en changeant très peu les conditions extérieures.

## 1.3 Une justification mathématique de cette formulation ?

Il faut avant tout comprendre la notion de forçage d'un système et la forme générale que prennent les échanges d'énergie.

### Échange d'énergie

On sait qu'il va y avoir un transfert spontané d'énergie de type  $Ada$  entre deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  dès qu'il y a une différence entre la valeur des variables intensives  $A_1$  et  $A_2$  de ces systèmes,  $a$  étant la grandeur extensive associée.

On appelle cette différence un gradient de tension.

On parle de tension pour  $A$  : force  $F$ , pression  $p$ , potentiel électrique  $U$ , température  $T$ , et d'extensité associée pour  $a$  : respectivement déplacement  $l$ , volume  $V$ , charge  $q$ , entropie  $S$ .

### Exemples :

- Un gradient de température implique un transfert thermique de la zone chaude vers la zone froide, cette dernière recevant  $\delta Q = T_{\text{chaud}} \delta S_e$ .
- Un gradient de pression, par exemple une différence de pression de part et d'autre d'une paroi ( $p_{\text{ext}} \neq p$ ), va entraîner un déplacement de celle-ci. Le système reçoit un travail

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV.$$

- Un gradient de potentiel électrique implique un transfert de charges de la zone de haut potentiel vers celle de bas potentiel, et donc un transfert d'énergie du type  $Udq$ .
- De même s'il y a une différence de force de part et d'autre d'une partie mobile : travail reçu du type  $F_{\text{ext}} dl$ .

On peut aussi parler de couple/variation angulaire, etc.

On peut alors voir d'où provient le critère d'inversion du sens de la transformation pour la réversibilité.

### Transformation réversible (2<sup>nd</sup> définition)

Une transformation peut s'approcher autant qu'on le souhaite de la réversibilité si le forçage de la transformation (i.e. le gradient de grandeurs *intensives*), auquel on soustrait le travail ou l'énergie récupérée, peut être rendu aussi petit que voulu.

Ceci est très lié à ce que nous énoncerons dans la seconde partie : **il n'y a qu'une seule cause d'irréversibilité, l'uniformisation d'un gradient de tension sans le transférer sous forme de travail (ou le récupérer sous forme d'énergie cinétique ou potentielle).**

Ces gradients de tension peuvent être internes au système, ou entre le système et le milieu extérieur. La réversibilité est globale : *tous* les gradients doivent être minimisables ou exploitables.

Nous donnons ensuite quelques exemples. Il s'agit de situations modélisées.

Dans les exemples 1 et 2, les principes sont appliqués au système {enceinte+gaz+piston}. On note  $p$ ,  $T$ , ... les grandeurs du gaz (que l'on suppose uniformes), et  $T_{\text{ext}}$ ,  $p_{\text{ext}}$ , ... celles du milieu extérieur au système (que l'on suppose uniforme). En particulier  $p_{\text{ext}}$  est la pression exercée sur le piston, et comprend par exemple un terme  $Mg/\Sigma$  si le système est vertical avec  $M$  est une masse ajoutée sur le piston et  $\Sigma$  la surface du piston. On néglige la masse du piston<sup>2</sup>.  $p_{\text{ext}}$  ne comprend aucune contribution des forces de frottement. L'énergie interne totale est assimilée à celle du gaz (capacité thermique de l'enceinte négligée, mais facile à ajouter) et s'écrit  $U = U(S, V, n)$ , d'où l'utilisation de la 1<sup>re</sup> identité. Ainsi les gradients sont exclusivement situés dans les parois de l'enceinte et dans le piston. Des gradients internes au gaz, voire une non définition des paramètres intensifs du gaz, entraîneraient autant d'irréversibilités supplémentaires – et nous traiterons un tel cas plus loin (compression monobare monotherme page...).

#### Exemple 1 : Système thermo-mécanique fermé

On considère ici un fluide dans un cylindre, fermé par un piston éventuellement mobile.

On suppose la transformation assez lente pour que toutes les grandeurs utilisées soient définies

2. Si on veut prendre en compte un piston de masse  $m$ , le plus simple est de faire comme si le piston lui-même était sans masse, et qu'on posait une masse  $m$  sur ce piston, extérieure au système donc. Le terme en  $p - p_{\text{ext}}$  de l'expression de  $T\delta S_c$  de l'exemple 1 devient ainsi  $p - p_0 - mg/\Sigma$ . Si on ne fait pas ceci, et que le piston est de masse  $m$ , alors il faut prendre en compte la variation d'énergie potentielle de pesanteur dans le premier principe au système {gaz+piston+enceinte} :  $dU + mgdz = -p_0 dV + \delta Q$ . On retrouve bien à la fin la même expression pour  $T\delta S_c$  que si on considère la masse à l'extérieur du système.

et uniformes à chaque instant. On a :

$$\begin{aligned} T\delta S_c &= TdS - T\delta S_e \\ &= dU + pdV - T\delta S_e \\ &= \underbrace{\delta W + \delta Q}_{dU} + pdV - T\delta Q/T_{\text{ext}} \end{aligned}$$

$$T\delta S_c = \underbrace{(p - p_{\text{ext}})}_{\text{forçage}} dV + \underbrace{(T_{\text{ext}} - T)}_{\text{forçage}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}.$$

On visualise bien le forçage lié aux gradients des grandeurs intensives : gradient de pression, et de température.

- Cas d'une détente/compression adiabatique : on a  $T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV$ .

Supposons que  $p - p_{\text{ext}} \equiv p'$  soit constant.

Alors

$$\int_i^f T\delta S_c = p' \Delta V$$

avec  $\Delta V$  fini et sur lequel on ne peut pas agir.

On voit que s'il y a une différence finie  $p'$ , c'est irréversible. Mais que s'il est possible, en multipliant les étapes, de rendre  $p'$  arbitrairement petit, alors on peut tendre vers la réversibilité.

Un cas où c'est impossible est une **détente de Joule - Gay-Lussac** :  $p' = p_0 - 0$  et on ne peut pas réduire  $S_c$ . Et ceci quel que soit la vitesse à laquelle on réalise la détente. Nous reviendrons dessus page...

- Cas d'un transfert thermique à pression constante : même discussion si on note  $T' = T - T_{\text{ext}}$ .

Si  $T'$  est fini, comme on ne peut pas jouer sur  $Q = \int_i^f \delta Q$ , il y a irréversibilité et on ne peut rien y faire.

Mais si on peut le réduire à loisir en multipliant les étapes, alors on peut tendre vers la réversibilité.

### Exemple 2 : Système thermo-mécanique ouvert

Nous reprenons l'exemple 1, mais en version non fermée : le système échange de la matière avec l'extérieur.

Alors  $dU = TdS - pdV + \mu dn$ , et  $dU = \delta W_{\text{pression}} + \delta W_{\text{chimique}} + \delta Q = -p_{\text{ext}}dV - \mu_{\text{ext}}dn + \delta Q$ , d'où

$$T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV + (T_{\text{ext}} - T) \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + (\mu_{\text{ext}} - \mu)dn.$$

Il faut donc que  $\mu' \equiv \mu - \mu_{\text{ext}}$  soit aussi petit que possible.

**Remarque** : Ceci suppose que  $\mu$  est uniforme au sein du système. Si ce n'est pas le cas (diffusion d'un colorant, d'un gaz), alors ce gradient entraîne une création d'entropie.

### Exemple 3 : Composition variable (réaction chimique)

On considère une transformation monotherme, monobare, mécaniquement et thermiquement réversible.

(Écrire démo...)

- On a alors :

$$T\delta S_c = \mathcal{A}d\xi, \quad \text{avec} \quad \mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \xi).$$

Ici le gradient de grandeurs intensives (les potentiels chimiques) est l'affinité  $\mathcal{A}$ . Pour une réaction et une composition données, on ne peut pas agir dessus, donc pas le rendre petit.

Il y a donc, quoiqu'on fasse, de l'entropie créée à l'ordre 1 en l'avancement.

- Pour une pile, on a un travail électrique supplémentaire, et on obtient :

$$T \frac{\delta S_c}{d\xi} = \mathcal{A} - nF e_{\text{pile}}$$

qui peut cette fois être rendu petit : il faut pour cela diminuer toutes les causes locales d'irréversibilité comme l'effet Joule (augmenter la section des fils), les surtensions cinétiques (en effet,  $e_{\text{pile}}$  est obtenu via la formule de Nernst et est réduit par ces surtensions), etc.

#### Exemple 4 : Système en écoulement

On considère un écoulement stationnaire assez lent pour que les grandeurs soient partout définies, et adiabatique afin de ne pas s'encombrer avec l'irréversibilité thermique (qui s'ajouterait simplement à  $T\delta s_c$ ).

Le premier principe entre deux tranches proches s'écrit  $de_c + dh = w_i + q$ , et la seconde identité :  $dh = Tds + vdp$ , avec  $ds = \delta s_e + \delta s_c = \delta s_c$ .

D'où

$$T\delta s_c = -vdp - de_c + \delta w_i.$$

Trois sous cas :

- Détente isenthalpe (sans parties mobiles)

Alors  $T\delta s_c = -vdp$ . Le gradient de pression qui force la détente ne peut pas être réduit à loisir (car  $\Delta p = p_f - p_i$  est imposé), et n'est pas récupéré. Quoique l'on fasse, l'irréversibilité est grande.

Elle provient bien sûr de la dissipation visqueuse et de frottements avec les parois, et un détendeur et conçu pour provoquer cela.

- Mais! si on réalise ceci dans une tuyère, conçue pour récupérer de l'énergie cinétique macroscopique, alors

$$T\delta s_c = \underbrace{-vdp}_{>0} - \underbrace{de_c}_{<0}.$$

On voit qu'on peut avoir  $\delta s_c = 0$  si on réduit la différence entre le gradient intensif ( $-vdp$ ) et ce que l'on en récupère ( $de_c$ ).

Il faut pour cela se rapprocher au maximum d'un écoulement parfait incompressible, pour lequel la relation de Bernoulli indique  $p/\rho + e_c = \text{cst}$ , d'où  $vdp + de_c = 0$ .

- Idem avec une turbine :  $T\delta s_c = -vdp + \delta w_i$  peut être nul, à condition de tout mettre en œuvre pour réduire les irréversibilités (frottements sur l'axe, diminuer la dissipation dans l'écoulement, etc).

Terminons cette partie avec une clarification. La réversibilité *stricte* est une limite idéale impossible à réaliser en pratique. Elle n'est pas très intéressante. Ce qui l'est, c'est de voir comment et à quelles conditions on peut, en pratique, tendre vers la réversibilité : certes en prenant des précautions (huiler les roulements, augmenter la section des fils conducteurs, comprimer et détendre lentement, diminuer

les différences de températures...), mais ce que montre la discussion ci-dessus, c'est que même en faisant cela ce n'est pas toujours possible.

Ainsi dans une détente de Joule Gay-Lussac, dans une réaction chimique, dans un détendeur sans parties mobiles, l'entropie créée est proportionnelle au gradient de grandeurs intensives, et tous nos efforts ne réduiront pas  $S_c$  en dessous d'un certain seuil.

Pour pouvoir le réduire d'avantage, il faut modifier la transformation afin d'en extraire un travail : en connectant une tige au piston de la détente, en réalisant la réaction chimique via une pile, en récupérant un travail ou une énergie cinétique dans la détente, il devient possible de s'approcher de la réversibilité (à condition, encore une fois, de réduire les causes d'irréversibilité).

## II La réversibilité en termes de dégradation de l'énergie

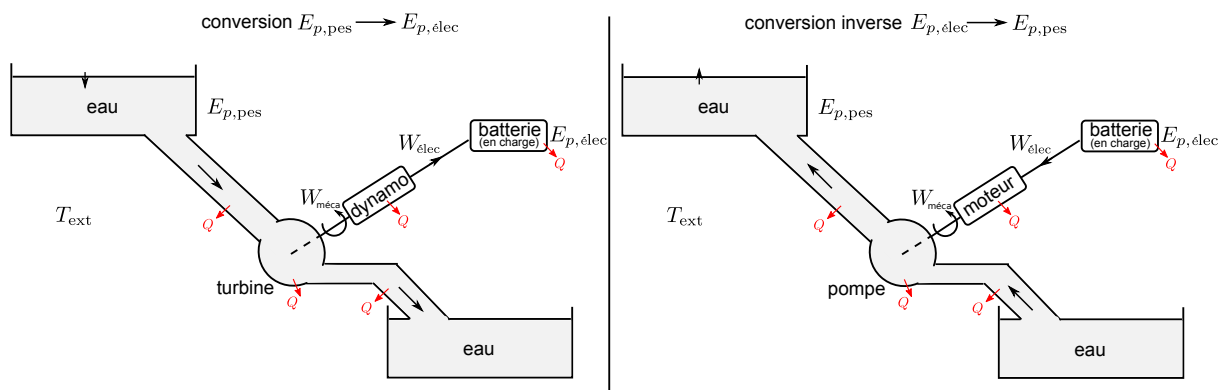
On sent bien, avec la définition précédente de la réversibilité, que la création d'entropie est minimisée par une récupération de toute l'énergie possible. C'est ce point de vue que nous développons ici, et qui gagnerait probablement à être popularisé davantage auprès des étudiants.

### II.1 Dégradation de l'énergie

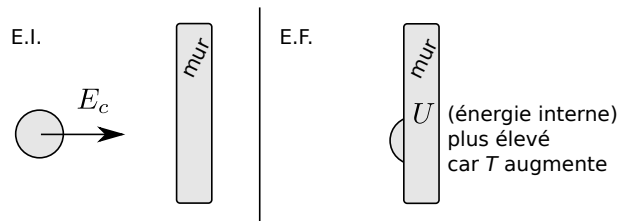
L'énergie est conservée (1<sup>er</sup> principe). Elle peut être disponible sous différentes formes, dites formes de stockage : énergie cinétique macroscopique, potentielle dans un champ externe, ou interne (les termes en  $\Delta$  du 1<sup>er</sup> principe).

Elle peut être convertie d'une forme à l'autre et échangée d'un système à l'autre de deux façon : par un travail ou une un transfert thermique.

- **Exemple 1 :** On peut convertir l'énergie potentielle de pesanteur de l'eau d'un lac d'altitude en énergie potentielle électrique (charger une batterie) en faisant s'écouler l'eau dans un groupe turbine+alternateur, comme dans un barrage.



- **Exemple 2 :** On peut convertir l'énergie cinétique d'un projectile en énergie interne en le faisant s'écraser contre un mur, ce qui aura pour effet d'augmenter la température du mur suite à l'impact.



On voit à chaque fois que la conversion peut, ou non, se faire dans l'autre sens pour revenir à l'état de départ :

- C'est possible dans le cas 1 en alimentant une pompe électrique avec la batterie précédemment chargée pour faire remonter l'eau.

MAIS les pertes thermiques  $Q$  vers le milieu ambiant (dues aux frottements, et à tout transfert non exploité) sont toujours *dans le même sens* (cf schéma).

⇒ Il faut plus d'énergie pour faire remonter l'eau qu'il n'en a été gagné lors de sa descente

⇒ Une partie de l'énergie est "perdue".

(sauf dans le cas idéal ou tout est *réversible*)

- C'est impossible dans le cas 2 : l'énergie interne gagnée initialement (l'élévation de  $T_{\text{mur}}$ ) ne peut pas être totalement récupérée pour lancer le projectile en sens inverse.

→ Il y a donc là une notion d'énergie qui est **recupérable ou non**. Si elle ne peut pas être entièrement récupérée lors du processus inverse, alors on parle de **dégradation** de l'énergie, ou de **dissipation** de l'énergie.

- Le cas 1 peut se faire sans dégradation s'il y a réversibilité, mais en réalité il y aura dégradation, liée à la présence de frottements par exemple.
- Le cas 2 est un exemple de forte dégradation : l'énergie n'est plus récupérable.

Nous comprendrons ainsi que de l'énergie échangée via un transfert thermique d'une zone de température  $T$  vers le milieu ambiant à  $T_{\text{ext}}$ , avec  $T > T_{\text{ext}}$ , ne peut plus être récupérée.

### Dissipation ou dégradation de l'énergie

On parle de **dissipation** ou de **dégradation** de l'énergie lorsque l'énergie passe d'une forme où elle est convertible en travail mécanique, à une forme où elle l'est moins.

Il apparaît clairement que la dégradation de l'énergie (donc sa non récupérabilité) est directement équivalente à l'irréversibilité, et donc à la création d'entropie lors de la transformation.

C'est tout l'intérêt du calcul de l'entropie créée.

Ceci est apparent sur le cas particulier des machines thermiques dithermes, pour lesquelles on a :

$$\eta_{\text{moteur}} = 1 - \underbrace{\frac{T_f}{T_c}}_{=\eta_{\text{rév}}} - \frac{T_f}{Q_c} S_c, \quad e_{\text{frigo}} = \frac{T_f}{T_c - T_f + T_f T_c S_c / Q_f}, \quad e_{\text{PAC}} = \frac{T_c}{T_c - T_f + T_f T_c S_c / |Q_c|}$$

L'équivalence entre baisse de rendement ou d'efficacité (donc dégradation de l'énergie) et création d'entropie est évident, puisque dans chaque cas  $\eta$  ou  $e$  décroît si  $S_c$  croît.

Nous pouvons maintenant revenir sur certaines causes d'irréversibilité déjà évoquées, en les interprétant en terme de dégradation de l'énergie.

- **Frottements** : Les frottements sont la dégradation d'une énergie mécanique 100% récupérable, qui est transférée sous forme thermique vers le milieu ambiant. Cette énergie ne peut alors plus être exploitée.

- **Inhomogénéités de température** : Un transfert thermique d'une zone à  $T_1 > T_2$  directement vers une zone à  $T_2$  dégrade l'énergie.

En effet, on aurait pu faire fonctionner un moteur entre ces deux sources pour en extraire du travail. Si on laisse le transfert se faire directement, il y a gâchis d'énergie, donc baisse de rendement et création d'entropie.



Ceci concerne des transferts internes au système, ou un transfert du système (température  $T$ ) vers le milieu extérieur si  $T > T_{\text{ext}}$  <sup>a</sup>.

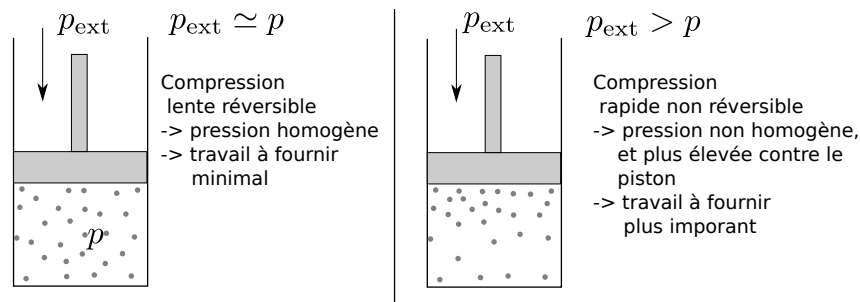
Notons qu'on retrouve un résultat déjà énoncé :  $T = T_{\text{ext}}$  pour une évolution réversible.

En pratique, un transfert thermique avec  $T_{\text{fluide}} = T_{\text{ext}}$  est infiniment lent. Il y a donc bien des différences de températures dans les machines réelles, sans petits moteurs pour les exploiter !

- **Inhomogénéités de pression** : La présence d'une différence de pression entre deux zones peut permettre de mettre en mouvement des parties mobiles et donc de récupérer du travail. Si on laisse cette différence de pression s'uniformiser sans l'exploiter, alors il y a gâchis d'énergie, baisse de rendement et création d'entropie.

En pratique, il y a inhomogénéité de pression lorsque la transformation est brusque. Une transformation trop rapide est donc synonyme d'énergie mal exploitée, de baisse de rendement et de création d'entropie.

Exemple de l'incidence d'une compression rapide et de la pression non homogène :



On voit qu'il faut fournir plus de travail pour comprimer. Ce travail ne sert pas à faire tourner par exemple l'axe moteur, il y a donc baisse de rendement (et donc création d'entropie).

De même lors de la détente : une détente trop rapide implique une dépression au niveau du piston, donc le gaz "pousse moins" sur le piston et le travail récupéré est moindre. Il y a donc baisse de rendement (et donc création d'entropie).

Notons qu'on retrouve un résultat déjà énoncé :  $p = p_{\text{ext}}$  pour une évolution réversible.

a. Ce cas est particulièrement important dans l'analyse exergétique des processus industriels.

## II.2 L'entropie créée quantifie l'énergie dégradée

Toute énergie disponible sous forme de gradient de tension, non exploitée, est synonyme d'irréversibilité.

Le lien est en réalité quantitatif : une certaine température (celle du milieu extérieur, celle de la partie la plus froide du système), multipliée par l'entropie créée, donne le travail que l'on aurait pu récupérer ou économiser si on avait mené la transformation de façon optimale (donc réversiblement) :

$$TS_{\text{créée}} = W_{\text{récupérable si réversible}}$$

Ceci peut être démontré pour les système en écoulement avec l'exergie. Nous l'illustrons plutôt ici sur une série d'exemples convaincants.

### Exemple avec un gradient de pression : détente dans un système fermé (Joule Gay-Lussac)

Un gradient de pression doit permettre de mettre en mouvement des parties mobiles et donc de produire un travail. Si rien n'est fait pour récupérer ce travail et le sortir du système, alors il sera converti au sein du système via un transfert thermique vers la zone la plus froide (à l'extérieur ou au sein du système), et donc non récupérable.

Prenons l'exemple d'une détente de Joule Gay-Lussac, avec un compartiment à  $p_0$  et un autre vide. On suppose la détente adiabatique et le gaz parfait. Les deux compartiments sont séparés par un piston mobile qui est initialement bloqué par une cale.

On enlève la cale et on laisse la détente s'effectuer sans rien faire. On comprend immédiatement que le piston se met en mouvement puis s'écrase sur le côté du compartiment. Il y avait donc une énergie cinétique disponible, qui n'a pas été exploitée et qui est dissipée. Il y a donc dégradation, création d'entropie, irréversibilité de la transformation. <sup>a</sup>

On peut quantifier ceci. On a  $\Delta U = W + Q = 0$ , donc  $T_f = T_0$ , et  $S_c = \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_0}$ , soit encore  $T_0 S_c = p_0 V_0 \ln \frac{V_f}{V_0}$ .

Supposons maintenant que l'on connecte un tige au piston, tige qui permet donc de récupérer un travail. Ce ne sont ni des frottements ni un impact qui arrêtent la paroi, mais la force exercée sur la tige. Pour arriver au même état final que ci-dessus, il faut réaliser la transformation de façon isotherme : ainsi on a bien encore  $T_f = T_0$ . On a alors une simple détente isotherme et réversible. Cette fois le travail récupéré est  $-W = \int p_{\text{ext}} dV = \int p_0 V_0 dV/V = p_0 V_0 \ln \frac{V_f}{V_0}$ , ce qui est bien le terme  $T_0 S_c$  du cas irréversible.

<sup>a</sup>. Et le résultat est strictement le même si on rend la détente quasi-statique en utilisant une infinité de cales qu'on enlève les une après les autres : à chaque fois le déplacement du piston n'est pas exploité mais dissipé par le choc sur la cale suivante. Les calculs sont de toute façon les mêmes puisqu'on a des grandeurs d'état, et  $W = Q = 0$  dans tous les cas. Et pour un changement de volume infinitésimal, un développement limité du ln montre que  $V_f = V_0 + dV : T_0 \delta S_c = p_0 dV$ , ce qui est le travail récupérable.)

### Exemple : comparaisons de compression monobare monotherme VS réversible isotherme

On dispose d'un gaz supposé parfait dans un cylindre fermé par un piston, et on envisage deux compressions qui partent du même état initial et mènent au même état final. On note  $T_0 = \text{cst}$  la température du milieu extérieur.

Dans les deux cas on raisonne sur le système {gaz+enceinte} et on assimile son énergie interne à celle du gaz.

- On agit d'abord progressivement sur le piston pour qu'il soit toujours à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, sans frottements, la compression est isotherme et réversible.

On a alors  $W = -p_0 V_0 \ln \frac{V_f}{V_0}$  (via intégration de  $p_{\text{ext}} dV$ ), puis  $Q = \Delta U - W = -W$ , et enfin  $\Delta S = S_c = \frac{Q}{T_0} = -\frac{W}{T_0}$ .

Exemple si  $V_0 = 50 \text{ cm}^3$ ,  $p_0 = 1 \text{ bar}$ ,  $V_f = V_0/\alpha$  avec  $\alpha = 20$  : il faut fournir un travail  $W = 15 \text{ J}$  pour réaliser cette compression, et un transfert thermique  $-Q = 15 \text{ J}$  est cédé au milieu extérieur. Notons bien que ce transfert vers le milieu ambiant à  $T_0$  se fait à partir d'un gaz qui est aussi à  $T_0$  : il n'y a pas de différence de température, donc pas de dégradation. L'entropie créée est nulle.

- Supposons maintenant que la compression est effectuée en plaçant une masse  $M$  sur le piston, choisie pour mener au même volume final qu'en 1 (donc  $p_{\text{ext}} = p_0 + Mg/S = p_{f,\text{cas } 1}$ ). La compression est monobare et monotherme. Les grandeurs internes du gaz n'ont pas à être uniformes, ni même définies.

On peut calculer le travail à fournir :  $W = -\int_i^f p_{\text{ext}} dV$ , et dans le même exemple que ci-dessus il faut fournir  $W = 95 \text{ J}$ .

Les températures initiale et finale sont égales à  $T_0$ , donc  $\Delta U = 0$ , donc le transfert thermique cédé au milieu ambiant est  $-Q = 95 \text{ J}$ .

Il a fallu plus de travail pour arriver au même résultat : il y a donc eu dégradation d'une partie de l'énergie fournie. Où ? En fait, il est nécessaire de dire qu'il y a des **frottements** pour que le piston finisse par s'arrêter, car sinon il oscille indéfiniment. Ces frottements peuvent être des frottements solides entre le piston et le cylindre, ou des frottements visqueux liés à l'action du gaz sur le piston, où un freinage lié à une succession de surpressions/dépressions engendrés par le déplacement du piston dans un sens et l'autre, *peu importe* (notre raisonnement n'en dépend pas). Leur effet est de convertir une partie du travail mécanique en énergie interne, donc d'élever localement la température des parois, qui retourne à la température ambiante par un transfert thermique. Cette énergie aurait pu être mieux exploitée, il s'agit bien d'une dégradation de l'énergie.

On peut comparer de manière très générale les deux cas :

$$\begin{aligned} S_{c,cas\ 2} &= (\Delta S)_{cas\ 2} - S_{e,cas\ 2} \\ &= (\Delta S)_{cas\ rév} - S_{e,cas\ 2} \quad (\text{car } S \text{ grandeur d'état}) \\ &= S_{e,cas\ rév} - S_{e,cas\ 2} \quad (\text{car } S_{c,cas\ rév} = 0) \\ &= \frac{Q_{cas\ rév}}{T_0} - \frac{Q_{cas\ 2}}{T_0} \quad (\text{la formule pour } S_e \text{ s'applique dans les deux cas}) \end{aligned}$$

$$\text{D'où : } T_0 S_{c,cas\ 2} = Q_{cas\ rév} - Q$$

$$\boxed{\text{D'où : } T_0 S_{c,cas\ 2} = W_{cas\ 2} - W_{cas\ rév}} \quad (\text{car pour un gaz parfait } \Delta U = C_v \Delta T = 0)$$

On voit ainsi explicitement que  $T_0$  fois l'entropie créée donne le travail dégradé.

**Remarque :** On peut aussi montrer que pour une évolution avec équilibre mécanique et adiabatique, on a  $T\delta S_c = f dx$  travail de la force de frottement  $f$ , travail gâché donc car transféré sous forme thermique vers une forme moins récupérable.

Pour le montrer, on prend un cylindre calorifugé :  $-p_{ext}dV = \delta W = dU = TdS - pdV$ , d'où  $T\delta S_c = TdS = (p - p_{ext})dV$ . Mais s'il y a équilibre, alors la force de frottement est  $f = -(p - p_{ext})/S$ , d'où le résultat.

Si la transformation n'est pas adiabatique, on obtient  $T\delta S_c = f dl + (T_{ext} - T)\delta Q/T_{ext}$ , et il y a une part liée aux frottements et l'autre à l'irréversibilité thermique.

### Exemple avec un gradient thermique : deux solides à des températures différentes.

La présence d'une différence de température entraîne nécessairement un transfert thermique  $Q$  de la zone de température élevée vers celle de température basse. Si ce transfert est direct, c'est une perte d'énergie récupérable car il aurait pu être exploité pour faire tourner un moteur et récupérer un travail ! On sait donc qu'il y a dégradation de l'énergie, création d'entropie, baisse de rendement.

On peut réaliser un calcul simple. Prenons un solide à  $T_1$  en contact avec un autre à  $T_2$ . On prend  $T_1 > T_2$ .

- ▶ Si on "branche" un moteur réversible de Carnot entre les deux sources, on sait qu'on peut en extraire un travail  $|\delta W| = \delta Q(1 - T_2/T_1)$ . La création d'entropie est nulle avec un moteur réversible. On effectue donc le transfert thermique de façon réversible.
- ▶ Si on laisse le transfert s'effectuer sans rien faire, il y a création d'une entropie  $T_2\delta S_c = \delta Q(1 - T_2/T_1)$ .

On a donc bien

$$T_2\delta S_c = \delta Q(1 - T_2/T_1) = |\delta W|_{\text{récupérable si réversible}}$$

## Exemple avec un gradient de pression : détente dans un système en écoulement

Nous reprenons l'exemple 4 page 6 (détente adiabatique dans un écoulement, passant d'une pression  $p_1$  à une pression  $p_2$  inférieure), où nous avons

$$T\delta s_c = -vdp - de_c + \delta w_i.$$

Un gradient de pression doit permettre de mettre en mouvement des parties mobiles et donc de produire un travail (ou une énergie cinétique du fluide). Si rien n'est fait pour récupérer ce travail et le sortir du système, alors il sera converti au sein du système via un transfert thermique vers une zone de basse température (à l'extérieur ou au sein du système), et donc non récupérable.

- Possibilité 1 : placer une turbine dans l'écoulement, qui permet de récupérer du travail. Si cette récupération est maximale, alors l'énergie du gradient de pression n'est pas dégradée, et l'entropie créée est nulle.  $0 = T\delta s_c = -vdp + \delta w_i$  donne le travail maximal récupérable :

$$-w_i = \int_{\text{entrée}}^{\text{sortie}} -vdp.$$

- Si on laisse la détente s'effectuer sans rien faire, en utilisant par exemple une vanne sans parties mobiles, on a  $T\delta s_c = -vdp > 0$  (si c'est bien une détente). Il y a création d'entropie. On remarque que

$$\int_{\text{entrée}}^{\text{sortie}} T\delta s_c$$

donne le travail  $-w_i$  qu'on aurait pu extraire du système et qui ne l'a pas été.

**Remarque :** Si on considère une particule de fluide dans l'écoulement, elle est soumise à deux résultantes de forces : celle des forces de pression en amont et aval qui tend à l'accélérer, et celle résultant de la dissipation (frottements) qui tend à la freiner. Comme on néglige tout accroissement d'énergie cinétique, ces deux contributions se compensent exactement. Le théorème de l'énergie cinétique dans sa version macroscopique s'écrit  $de_c = \sum \vec{F}_{\text{ext}}/m \cdot \vec{U}_G$ , avec  $\vec{F}_{\text{ext}}$  la résultante des forces extérieures (ici de pression et de frottements) et  $U_G$  la vitesse du centre de masse de la particule. Comme  $de_c = 0$ , par identification, on a la relation intéressante  $T\delta s_c = -\delta w_{\text{frottements}}$ .

- Dernière possibilité : récupérer l'énergie du gradient de pression sous forme d'énergie cinétique, dans une tuyère sans parties mobiles :

$$T\delta s_c = \underbrace{-vdp}_{>0} - \underbrace{de_c}_{<0}.$$

On voit qu'on peut très bien avoir  $\delta s_c = 0$  cette fois. La raison est simple : le gradient de pression peut tout à fait être exploité pour augmenter l'énergie cinétique, et donc peut tout à fait ne pas être gâché.

Il est plus instructif d'écrire la relation précédente sous la forme  $de_c = \underbrace{-vdp}_{>0} - \underbrace{T\delta s_c}_{>0}$ . Cette

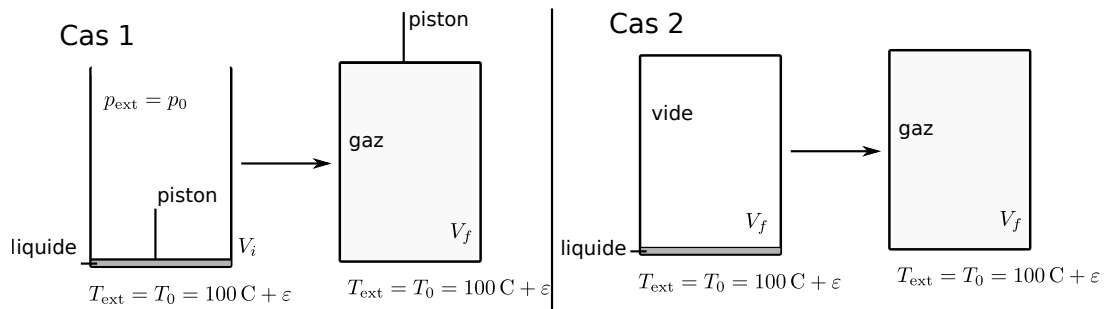
écriture nous indique que l'accroissement de l'énergie cinétique (ce qui est la grandeur utile) est donné par le travail des forces de pressions lors de la détente (le terme  $-vdp > 0$ ), mais qu'il est diminué par de la création d'entropie. Il sera maximal si  $\delta s_c = 0$ , car alors on exploite au maximum le travail des forces de pression. Là encore, création d'entropie est équivalent à baisse d'efficacité, et le terme  $T\delta s_c$  quantifie précisément (encore une fois!) l'énergie dégradée non récupérée.

**Remarque :** Enfin, prenons une source d'irréversibilité possible comme illustration : une force de frottement  $\vec{F}_f$  qu'exercent les parois sur le fluide. Toute l'analyse précédente est strictement inchangée. Appliquons le théorème de l'énergie cinétique dans sa version macroscopique au système {particule de fluide de masse  $m$ } :  $mde_c = \sum \vec{F}_{\text{ext}} \cdot \vec{U}_G$ , avec  $\vec{F}_{\text{ext}}$

les résultantes des forces extérieures agissant sur le système, donc ici les forces de pression en amont et en aval, et la force de frottement  $F_f$ . On note  $f_f = F_f/m$  la force de frottement massique. Par identification avec l'expression précédente de  $de_c$ , on en déduit  $T\delta s_c = -f_f dx = -\delta w_{\text{frottements}}$ , qui lie entropie créée et frottements.

### Exemple avec un changement d'état

On envisage une vaporisation totale de deux façons, qui partent du même état initial et vont au même état final.



Cas 1 : une masse d'eau liquide est contenue dans un récipient fermé par un piston à  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression  $p_0 = 1,0\text{ bar}$ . Le volume initial est tel que l'eau liquide prend tout l'espace. L'ensemble est placé dans un thermostat à  $T_0 = 100\text{ }^\circ\text{C} + \epsilon$  avec  $\epsilon > 0$  négligeable. On laisse le piston libre de se déplacer sans frottement. On constate que l'eau se vaporise progressivement, ce qui entraîne une augmentation du volume et un déplacement lent du piston. On le bloque dès que la vaporisation de l'eau est complète. On récupère ainsi un travail.

Cas 2 : on place directement l'eau liquide, prise à  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ , dans un récipient thermostaté à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  initialement vide, supposé indéformable, et de volume  $V_f$  identique au volume final atteint dans l'expérience 1. L'eau s'y vaporise instantanément.

Nous n'écrivons pas les calculs, mais ils mènent sans surprise à

$$(T_0 S_{\text{créée}})_{\text{expérience 2}} = |W|_{\text{expérience 1}}$$

### Exemple avec de l'effet Joule

Une résistance  $R$  parcourue par un courant  $I$  pendant une durée  $\Delta t$ , placée dans un milieu de température  $T_{\text{ext}}$ , en régime stationnaire, est responsable d'une création d'entropie qui vérifie

$$T_{\text{ext}} S_c = RI^2 \Delta t = W_{\text{élec}}$$

(Pour le voir, écrire  $0 = dU = \delta W_{\text{élec}} + \delta Q$  et  $0 = dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_c$ .)

Ce travail électrique correspond à un travail dégradé, qui aurait pu être récupéré.