

Donner du sens aux calculs d'entropie créée

Partie II – Les sources d'irréversibilité

Introduction	1
I L'évolution est forcée par des gradients de grandeurs intensives	2
II Et si ces gradients sont finis, un transfert produit de l'irréversibilité	3
II.1 Système simple avec gradient de pression et de température	3
II.2 Condition pour s'approcher de la réversibilité : rendre les gradients infinitésimaux	3
II.3 Autres exemples : échange de matière et réaction chimique	5
II.4 Parenthèse : le lien avec les sources usuelles d'irréversibilité	5
II.5 Où qu'ils soient, les gradients peuvent créer de l'entropie	6
III Sauf si ces gradients sont exploités pour extraire de l'énergie	6
III.1 Formule générale	6
III.2 Turbine, tuyère et détendeur	7
III.3 Transformation chimique réversible via une pile	9
III.4 Mélange réversible via un phénomène d'osmose	9
III.5 Transfert thermique via un moteur	10
III.6 Compression et détente adiabatique dans un système fermé	10
IV Bilan	12
Conclusion	12
V Annexe : démonstrations et compléments	13
V.1 $T\delta S_c$ pour un système thermo-mécanique ouvert	13
V.2 $T\delta S_c$ pour une réaction chimique ou un changement d'état	13
V.3 $T\delta S_c$ lorsqu'il y a une énergie mécanique ou un travail récupéré	14
V.4 Systèmes en écoulement	14
V.4.1 Expression de $T\delta s_c$	14
V.4.2 Lien avec le travail des forces de frottement fluide-paroi	15
Bibliographie	17

Résumé :

Ce second article se focalise sur les sources d'irréversibilité thermodynamique, et montre qu'une transformation peut s'approcher autant qu'on le souhaite de la réversibilité si le gradient de grandeurs intensives via lequel a lieu l'évolution, auquel on "soustrait" le travail ou l'énergie mécanique récupéré, peut être expérimentalement rendu aussi petit que voulu. Ceci donne un critère de réversibilité qui rejoint le message du premier article : le maximum de travail ou d'énergie mécanique doit être extrait du processus. Nous comparons plusieurs transformations dans une version réversible et non réversible : compression, détente, transfert thermique, détente en écoulement, réaction chimique (réversible via une pile), dilution (réversible via osmose), etc.

Introduction

L'article précédent a fait le lien entre travail gâché et entropie créée, en montrant que cette dernière, multipliée par une certaine température, donne le travail supplémentaire qu'il aurait été possible de récupérer ou qu'on aurait pu économiser. Mais nous n'avions pas réellement mis en évidence ce que sont les sources d'irréversibilité. C'est ce à quoi s'attelle cet article, qui sera plus formel et moins transposable pour un premier cours de thermodynamique. Nous allons retrouver sous un autre jour un lien fort entre irréversibilité et travail non exploité.

La partie **I** montre que les échanges d'énergie s'écrivent comme produit d'un terme de forçage (une différence de grandeurs intensives : pression, température, potentiel chimique...) et d'un terme d'échange (volume, entropie échangée, quantité de matière...). Les parties **II** et **III** montrent alors que la création

infinitésimale d'entropie δS_c s'écrit toujours comme :

$$T\delta S_c = \sum \underbrace{(A - A_{\text{ext}})}_{\text{forçage}} \underbrace{da}_{\text{échange}} - \delta W_{\text{récupéré}} - dE_{m,\text{récupéré}}, \quad (1)$$

ce qui prouve que les irréversibilités proviennent toujours du transfert de la grandeur extensive échangée a à travers un gradient de grandeur intensive A si ce transfert n'est pas exploité sous forme de travail ou d'énergie mécanique macroscopique. Ce fait connu prend ici du sens dans un cadre d'optimisation des procédés, comme souligné dans la partie IV et dans la conclusion.

Soulignons la complémentarité des deux articles : le premier montre le lien quantitatif entre travail gâché et entropie créée mais sans permettre d'identifier les sources d'irréversibilité, alors que le second montre ce que sont les sources d'irréversibilité – qui donc sont à réduire pour optimiser les rendements.

Enfin, l'entropie et le second principe possèdent de multiples facettes. Ici nous nous focalisons sur leurs implications énergétiques, et pas du tout sur les interprétations statistiques et liées au sens d'évolution [2], ni sur la construction du second principe ou sur ses multiples versions.

I L'évolution est forcée par des gradients de grandeurs intensives

Présentons d'abord la notion de forçage d'un système et la forme générale que prennent les échanges d'énergie.

Échange d'énergie

Les échanges d'énergie sont permis par des **gradients de tension** (grandeurs intensives comme $p, T, \mu, U_e \dots$) à travers lesquels transite une grandeur extensive conjuguée ($V, S_e, n, q \dots$)...

Un transfert entre deux systèmes ou sous-systèmes est alors du type $A \times da$, avec A la tension et a la grandeur extensive associée.

A est appelée la **tension** (ou l'intensité). Il peut s'agir par exemple de la pression p , de la température T , du potentiel chimique μ , du potentiel électrique U_e . a est l'**extensité** associée à la tension A : respectivement le volume V , l'entropie échangée S_e , la quantité de matière n , la charge électrique q ¹. D'autres exemples existent, en lien avec l'expression générale du travail comme somme de termes $A_{\text{ext}} da$ avec a une grandeur primitive extensive échangée avec l'extérieur et A la grandeur d'état conjuguée (voir remarque au §V.1); toute la suite s'adapte à ces cas là et les conclusions ne changent pas.

Exemples :

- Un gradient de pression, par exemple une différence de pression de part et d'autre d'une paroi mobile ($p_{\text{ext}} \neq p$), peut entraîner un déplacement de celle-ci et donc un "échange" de volume. Le système constitué de la paroi mobile et de ce qui est de l'autre côté de la zone à p_{ext} reçoit un travail $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$. Idem pour une différence de forces en général (par exemple exercée sur un ressort), associée à un déplacement : $\delta W = F_{\text{ext}} dl$.
- Un gradient de température implique un transfert thermique de la zone chaude vers la zone froide, cette dernière recevant $\delta Q = T_{\text{chaud}} \delta S_e$, où δS_e est l'entropie échangée.
- Un déséquilibre de potentiel chimique entraîne un échange de matière, et si le milieu extérieur est au potentiel μ_{ext} et cède une quantité de matière dn au système, ce dernier reçoit un travail chimique $\mu_{\text{ext}} dn$ (cf [1, p. 63] et §V.1).
- Un gradient de potentiel électrique, associé à un transfert de charges dq de la zone de haut

1. Les notions d'extensité et d'intensité sont utilisées dans les formations d'ingénieurs, voir [4, 3]. Elles sont introduites très tôt, par Rankine vers 1850 et Ostwald vers 1910, dans le cadre de l'énergétisme [5, p296]. L'entropie est unique parmi les extensités car elle peut non seulement être échangée, mais aussi créée (mais toutefois jamais détruite). Ce fait est l'équivalent du second principe et rend le transfert d'énergie $\delta Q = T_{\text{ext}} \delta S_e$ singulier par rapport à δW

potentiel vers celle de bas potentiel, implique un transfert d'énergie du type $U_e dq$.

II Et si ces gradients sont finis, un transfert produit de l'irréversibilité

L'objectif est maintenant d'exprimer la création d'entropie afin d'identifier les sources d'irréversibilité. Contrairement à la partie I du premier article, nous allons nous placer dans un cadre idéalisé, fort d'hypothèses qui permettront de localiser la création d'entropie et de l'exprimer. Nous généraliserons dans le §II.5.

II.1 Système simple avec gradient de pression et de température

Nous considérons d'abord un système fermé de composition constante, dont l'énergie interne s'écrit $U(S,V)$ et sans variation d'énergie cinétique macroscopique ($dE_c = 0$, ceci est relâché plus tard). S'il y a présence d'une enceinte, d'un piston, d'une masse sur le piston, d'un béccher, on l'inclut dans le système. On note p, T, V, \dots les grandeurs au sein du système (que l'on suppose uniformes), et $p_{\text{ext}}, T_{\text{ext}}, \dots$ celles du milieu extérieur au système (que l'on suppose uniformes).

En particulier p_{ext} est la pression exercée sur les parties mobiles du système, et comprend par exemple un terme F/Σ si un opérateur exerce une force F sur un piston mobile de surface de contact Σ avec le gaz². Mais p_{ext} ne comprend aucune contribution des éventuelles forces de frottement (ils peuvent exister, mais étant des actions internes au système ils sont absents du premier principe). Dans ce paragraphe le seul travail reçu depuis l'extérieur est celui lié à p_{ext} : $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$.

Par simple différentiation et par définition de T et p on obtient la première identité :

$$dU = TdS - pdV. \quad (2)$$

On a également les deux principes :

$$dU = -p_{\text{ext}}dV + \delta Q \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c. \quad (3)$$

La démarche est ensuite d'isoler δS_c , de remplacer dS par son expression issue de la première identité et dU par son expression issue du premier principe. On obtient :

$$\begin{aligned} T\delta S_c &= TdS - T\delta Q/T_{\text{ext}} \\ &= (dU + pdV) - T\delta Q/T_{\text{ext}} \\ &= \underbrace{\delta W + \delta Q}_{dU} + pdV - T\delta Q/T_{\text{ext}} \\ &= -p_{\text{ext}}dV + \delta Q + pdV - T\delta Q/T_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (4)$$

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

On visualise bien le forçage lié aux gradients des grandeurs intensives ou tensions (pression, température), associés à un transfert de l'extensité associée (volume, entropie échangée $\delta Q/T_{\text{ext}}$). C'est donc les transferts à travers les gradients finis de tension qui produisent de l'entropie.

II.2 Condition pour s'approcher de la réversibilité : rendre les gradients infinitésimaux

On constate avec l'équation (4) un résultat bien connu : la réversibilité implique que $T = T_{\text{ext}}$ s'il y a transfert thermique et $p = p_{\text{ext}}$ s'il y a mouvement (en négligeant dE_c). Mais une annulation stricte

2. Ou si le piston est massif ou si une masse M y est posée, la masse étant alors incluse dans le système, la force F supplémentaire est alors le poids $M\vec{g}$, d'où un terme en Mg/Σ dans p_{ext} .

des gradients de tension (ici $T - T_{\text{ext}} = 0$ et $p - p_{\text{ext}} = 0$) n'est pas intéressante car elle empêche toute évolution. Il y aura donc en pratique un léger déséquilibre pour assurer l'évolution. Ceci interdit-il la réversibilité? Oui si on veut agir en temps fini. Mais peut-on tendre vers la réversibilité en multipliant les étapes? Pas toujours. Oui si le gradient peut être maintenu *infinitésimal* au cours de l'évolution. Ceci signifie alors que δS_c est un infiniment petit d'ordre 2 (produit de deux infiniment petits : le gradient et l'échange) et que sa somme S_c est un infiniment petit d'ordre 1 inversement proportionnel au nombre d'étapes ou à la durée de la transformation. Prenons deux exemples.

- Cas d'une détente ou compression adiabatique ou telle que $\forall t, T = T_{\text{ext}}$: d'après l'équation (4) on a $T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV$.

Supposons pour l'illustration que $p - p_{\text{ext}} \equiv \varepsilon_p$ (qui joue le rôle du gradient) soit constant.

Alors

$$\int T\delta S_c = \varepsilon_p \Delta V \quad (5)$$

avec ΔV imposé par la transformation (exemple : une compression d'un facteur fixé), donc fini et sur lequel on ne peut pas agir.

Le seul moyen de réduire S_c est donc de réduire la différence de tension ε_p . Si elle reste finie, alors la transformation est irrémédiablement irréversible. C'est le cas d'une détente de Joule - Gay-Lussac où $\varepsilon_p = p - 0$ reste fini, et où multiplier les étapes à l'infini ne change rien à S_c (cf cas 1 du §II.2 du premier article). Même chose avec des frottements solides : ε_p doit rester fini pour mettre en mouvement le piston mobile et il est impossible de tendre vers la réversibilité.

Mais s'il est possible en multipliant les étapes de rendre ε_p arbitrairement petit, alors on peut *tendre* vers la réversibilité. C'est le cas d'une compression où on procède par ajout de petites masses δm sur un piston de surface Σ : $\varepsilon_p = \delta m g / \Sigma$ et $S_c = \int \delta S_c \propto \delta m$ est rendu aussi petit *que voulu* en multipliant les étapes. Même chose si un opérateur agit lentement sur le piston comme dans le cas 2 du §II.2 du premier article. Bien sûr, la transformation est d'autant plus lente.

Ainsi lorsque p est uniforme et que $\int (p - p_{\text{ext}})dV$ est rendue aussi petit que voulue, on peut parler de transformation *mécaniquement réversible*^a.

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

Si ε_T est fini, comme on ne peut pas jouer sur $Q = \int \delta Q$, la relation (4) montre qu'il y a irréversibilité et on ne peut rien y faire. C'est le cas d'un échange thermique entre deux solides à des températures initiales différentes (§II.3 du premier article), quelle que soit la vitesse du transfert.

Mais si on peut réduire ε_T à loisir en multipliant les étapes, alors on peut tendre vers la réversibilité. Par exemple en mettant en contact le solide avec successivement N solides de températures légèrement inférieures, en maintenant toujours un dT en $1/N$, alors $S_c \propto 1/N$. C'est aussi le cas du changement d'état du §II.4 du premier article, où $T_{\text{ext}} = T_0 + \varepsilon$ avec ε aussi petit que voulu et $S_c \propto \varepsilon$ (et en contrepartie une durée $\propto 1/\varepsilon$ car la puissance thermique échangée est en général $\propto T - T_{\text{ext}}$).

Ainsi lorsque T est uniforme et que $\int (T - T_{\text{ext}})\delta Q$ est rendue aussi petit que voulue, la transformation est dite *thermiquement réversible*.

a. Ceci vaut si $dE_c = 0$. Ceci sera étendu au §III.6 dans le cas où la variation dE_c n'est pas négligeable, avec en particulier les relations (21) et (23).

Remarque : on dit parfois qu'une transformation est réversible si à tout moment une modification infinitésimale des caractéristiques du milieu extérieur permet d'en inverser le sens (par exemple Diu et al. [1, p 56]). Il s'agit en fait d'une vérification pratique du critère d'ordre 1 du gradient de tension qui pilote la transformation, et donc de l'ordre 2 de δS_c .³

3. Et soulignons que l'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir de l'état final à l'état initial (il est en général

II.3 Autres exemples : échange de matière et réaction chimique

Jusqu'ici nous avons considéré des irréversibilités mécanique et thermique uniquement. Les irréversibilités chimiques (aussi appelées physico-chimiques) suivent le même principe, avec cette fois-ci le gradient de potentiel chimique comme protagoniste principal.

► Système thermo-mécanique ouvert

Nous repartons du cas ci-dessus, mais en autorisant un échange de matière avec l'extérieur. Alors $U = U(S, V, n)$. Le potentiel chimique est supposé uniforme dans et hors du système. On arrive cette fois à (démonstration en annexe V.1) :

$$T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV + (T_{\text{ext}} - T)\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + (\mu_{\text{ext}} - \mu)dn. \quad (6)$$

Même type de terme (gradient de tension μ multiplié par la grandeur échangée n). Pour tendre vers la réversibilité il faut donc que $\varepsilon_\mu \equiv \mu - \mu_{\text{ext}}$ puisse être rendu arbitrairement petit.

► Composition variable (réaction chimique, changement d'état)

On utilise plutôt l'enthalpie libre $G = U + pV - TS$. Pour une transformation suffisamment lente pour avoir à tout instant $T = T_{\text{ext}}$ et $p = p_{\text{ext}}$ (donc pas d'irréversibilité thermique ou mécanique, on se concentre sur celles chimiques), on obtient avec la même méthode qui a menée à la relation (4) (identité pour $G(T, p, n_i)$ et les deux principes, démonstration en annexe V.2) :

$$T\delta S_c = \mathcal{A}d\xi, \quad \text{avec l'affinité chimique } \mathcal{A} \equiv - \sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \xi), \quad (7)$$

où les μ_i sont les potentiels chimiques et ξ l'avancement de la réaction (réaction qui met en jeu des quantités de matière $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$).

$\mathcal{A} \neq 0$ est le signe d'un déséquilibre entre les potentiels chimiques des espèces en présence, donc d'un gradient de tension, qui comme précédemment mène à une création d'entropie s'il est parcouru par un flux (ici $d\xi$).

Pour une réaction chimique on constate qu'il est impossible de réduire à loisir le gradient de tension : $\sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \xi)$ est fixé par la composition. La création d'entropie δS_c est donc d'ordre un en $d\xi$, et pour un avancement ξ fini il est impossible de s'approcher de la réversibilité.

Notons par contre qu'une fois l'équilibre atteint alors $-\mathcal{A} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$ et les transformations deviennent réversibles. C'est pourquoi un changement d'état peut-être réversible si $\forall t, \mu_{\text{phase 1}} = \mu_{\text{phase 2}}$ (ce qui est équivalent à $\forall t, p = p_{\text{sat}}(T)$), en plus bien sur des réversibilités thermique $T = T_{\text{ext}}$ et mécanique $p = p_{\text{ext}}$ (cas du §II.4 du premier article).

II.4 Parenthèse : le lien avec les sources usuelles d'irréversibilité

Même si ce n'est pas toujours évident, les causes d'irréversibilité usuellement citées sont bien toutes liées à des gradients de tensions :

- les inhomogénéités de pression et de température ont déjà été citées (et illustrées dans le premier article aux §II.1, II.2, II.5 pour p et II.3 pour T) ;
- les inhomogénéités de concentration sont des gradients de potentiel chimique ;
- les réactions chimiques et les changements d'état sont pilotés par des gradients de potentiel chimique (illustré au §II.4 du premier article pour le changement d'état) ;
- l'effet Joule est piloté par un gradient de potentiel électrique (§II.6 du premier article) ;

possible de faire aller un système vers n'importe quel état en le forçant de manière adéquate – par exemple on peut fondre les brisures de verre et refabriquer un verre...), mais l'impossibilité de le faire en changeant très peu les conditions extérieures.

► et les frottements sont liés à un gradient de pression.

Précisons pour les frottements. Pour une évolution avec équilibre mécanique de la partie mobile (de surface Σ) entre pression interne, externe (au sens large) et force de frottement f , on a $(p - p_{\text{ext}})\Sigma = f$, soit avec $dV = \Sigma dx$: $(p - p_{\text{ext}})dV = f dx$. Les frottements provoquent le déséquilibre de pression. Ainsi en ignorant l'irréversibilité thermique éventuelle : $T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV = f dx$, soit :

$$T\delta S_c = \delta W_{\text{frottements}}. \quad (8)$$

Le travail de la force de frottement, travail gâché car transféré sous forme thermique vers une forme moins récupérable, est directement lié à la création d'entropie. Ceci montre que si les frottements sont bien une source d'irréversibilité, la source "primaire" du point de vue exposé ici est en fait une différence finie de pression au cours de la variation du volume. (Nous retrouverons la même relation (relation (23) au §III.6 dans le cas où la variation dE_c n'est pas négligée.)

II.5 Où qu'ils soient, les gradients peuvent créer de l'entropie

Pour aboutir à la relation (4) et à celles du même type (relations (6) ou (7)), nous avons fait des hypothèses assez fortes : les gradients sont exclusivement situés dans les parois du système, où la température passe de T à T_{ext} , la pression de p à p_{ext} , etc. C'est donc là qu'est localisée la création d'entropie, et c'est ce qui nous a permis de l'exprimer simplement. Mais des gradients internes au système, voire une non définition des paramètres intensifs, entraîneraient autant d'irréversibilités supplémentaires et nécessiteraient soit un traitement local soit une vision globale (cf premier article pour cette dernière).

Un traitement local (équilibre thermodynamique local) montre bien que tout gradient contribue à la création d'entropie. Par exemple l'expression générale du taux volumique de création d'entropie dans un corps dont l'entropie volumique s'écrit $\tilde{s} = \tilde{s}(\tilde{u}, \tilde{n})$ (\tilde{u} est l'énergie interne volumique, \tilde{n} la quantité de matière par unité de volume) est [1, p 510, équ. B23] :

$$\frac{\partial \tilde{s}_c}{\partial t} = \vec{j}_Q \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} + \vec{j}_n \cdot \left(\frac{-1}{T} \overrightarrow{\text{grad}} \mu \right). \quad (9)$$

On retrouve une somme de termes du type échange×forçage. Le gradient de $1/T$ est un forçage, et il est parcouru par le transfert thermique \vec{j}_Q (vecteur densité de flux de chaleur). Le gradient de μ est aussi un forçage, très général car il rend compte des gradients de composition (diffusion d'un colorant, d'un gaz), mais aussi de pression (par exemple pour un gaz parfait $\mu(T, p) = RT \ln p + \text{cst}(T)$ [1, p 240]), ou de potentiel électrique, à travers la dépendance de μ en ces grandeurs ; il est parcouru par le flux de quantité de matière \vec{j}_n .

De manière très générale, si l'entropie volumique est caractérisée par d'autres variables primitives que \tilde{u} et \tilde{n} (comme la magnétisation s'il y a un champ magnétique, la quantité de mouvement s'il y a mouvement (étude du fluide visqueux)...), alors il s'ajoute encore des termes du même type à la relation (9).

Tout ceci pour souligner que tout type de gradient de tension, local et interne ou entre l'intérieur et l'extérieur, entraîne s'il est parcouru par un transfert une création d'entropie. La somme de ces termes doit être maintenue infinitésimale à chaque étape si on souhaite tendre vers la réversibilité.

III Sauf si ces gradients sont exploités pour extraire de l'énergie _____

III.1 Formule générale

Les exemples précédents montrent le lien entre une évolution à travers un gradient fini et l'irréversibilité. Il y a cependant un moyen de tendre vers la réversibilité tout en transférant à travers un gradient *fini* de tension : que ce transfert soit exploité en récupérant un travail ou une énergie mécanique (cinétique ou potentielle). Ceci fait directement écho au premier article, puisque nous y avons expliqué que récupérer le maximum de travail revient à annuler la création d'entropie.

Avant de passer à des exemples, utilisons une démonstration qui complète celle, trop restreinte, du §II. Nous prenons cette fois en compte la variation d'énergie mécanique macroscopique et la possibilité d'autres travaux ($\delta W = -p_{\text{ext}}dV + \delta W'$, où $\delta W'$ peut-être un travail électrique, chimique, issu d'un couple exercé sur un axe...). Avec le même raisonnement et les mêmes conventions qu'au début du §II.1 on obtient⁴ :

$$T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV + \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}(T_{\text{ext}} - T) + A_u d\xi + \delta W' - dE_c - dE_p. \quad (10)$$

On constate que si on extrait un travail du système ($\delta W' < 0$), ou si son énergie mécanique macroscopique augmente (dE_c ou $dE_p > 0$), alors ceci peut compenser la création d'entropie induite par les termes en (gradient de tension)×(échange). L'interprétation est simple : si on récupère suffisamment d'énergie pour pouvoir mener l'évolution dans l'autre sens sans aide extérieure et ramener le système à l'état initial, on a bien réversibilité (en effet si un système isolé réalise un cycle $A \rightarrow B \rightarrow A$, alors $S_c = \Delta S = 0$). C'est d'ailleurs la définition historique donnée par Carnot de la réversibilité (mais lui la restreignait à une machine ditherme).

Un exemple en image :

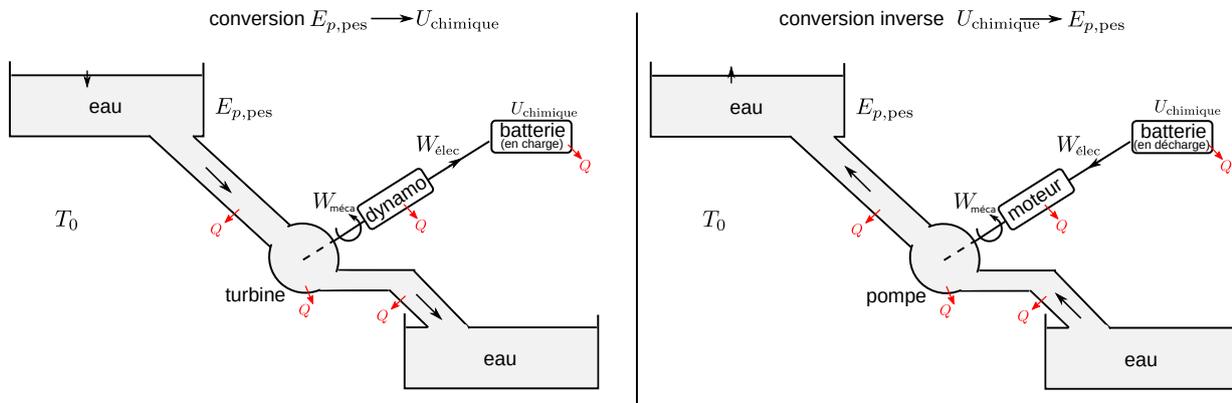


Figure : le travail électrique récupéré permet, s'il y a réversibilité, de faire tourner une pompe et de revenir exactement à l'état de départ. Mais les transferts thermiques Q vers l'atmosphère sont toujours dans le même sens : sauf à les supprimer, ils empêchent la réversibilité et réduisent le rendement énergétique de la conversion. Ils dissipent l'énergie. Il faut en effet fournir davantage de travail que ce qui a été récupéré lors de $A \rightarrow B$ pour retourner à l'état A de départ. Et si on le fait, alors $S_c = \Delta S - S_e = -Q/T_0 > 0$.

Ceci va par exemple étendre les conditions de réversibilité mécanique : précédemment nous avons négligé dE_c et imposé $(p - p_{\text{ext}})dV \simeq 0$, mais le §III.6 montrera qu'on peut avoir $(p - p_{\text{ext}})dV - dE_c \simeq 0$ avec chacun des deux termes finis et que le critère le plus général est celui-ci.

III.2 Turbine, tuyère et détendeur

Illustrons la possibilité de réversibilité avec les détente en écoulement. Une détente dans un détendeur sans parties mobiles est irréversible, alors qu'une détente dans une tuyère ou à travers une turbine est souvent modélisée comme réversible en première approximation. Il s'agit pourtant à chaque fois d'une détente en écoulement, donc d'un transfert de volume massique à travers un gradient de pression *fini*.

Mettons ceci en équation. La démarche est la même que précédemment, mais il s'agit d'un système en écoulement et on utilise les grandeurs massiques (notées en minuscule), dont l'enthalpie massique $h(s,p)$. 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 $T\delta s_c$). On obtient⁵ :

$$T\delta s_c = -vd p - de_c - de_p + \delta w_i, \quad (11)$$

4. Démonstration en annexe au §V.3 p. 14. Ici $U = U(S, V, n_i)$ et $A_u = \sum_i \nu_i \mu_{u,i}$ avec $\mu_{u,i} = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j \neq n_i}$.

5. Cf annexe V.4.1. On utilise le premier principe ouvert $de_c + dh = \delta w_i + 0$, la seconde identité : $dh = Tds + vdp$, et le second principe $ds = 0 + \delta s_c$. Les principes sont appliqués à tout ce que contient un volume de contrôle ouvert (le fluide, les parois...), et "d" signifie une différence entre deux abscisses proches le long de l'écoulement. Les grandeurs e_c , h , s , v , s_c , sont massiques.

où δw_i est le travail indiqué massique (reçu par le fluide, autre que celui des forces de pression en amont et en aval), et ici $de_p = 0$. Trois cas :

- Détente sans parties mobiles dans un **détendeur** ($\delta w_i = 0$) et sans variation significative d'énergie cinétique ($de_c = 0$), donc isenthalpe.

Alors $T\delta s_c = -vdp$. Ceci est positif car p décroît. Le gradient de pression ne peut pas être réduit à loisir (car $\Delta p = p_{\text{sortie}} - p_{\text{entrée}}$ est imposé) : quoi que l'on fasse, l'irréversibilité est finie. Elle provient bien sûr de la dissipation visqueuse et de frottements avec les parois, et un détendeur est conçu pour provoquer cela.

En termes de dégradation de l'énergie, il est évident qu'aucun travail n'est produit alors qu'il aurait pu l'être, d'où la création d'entropie.

- Réalisons la même détente mais dans une **tuyère**, conçue pour récupérer de l'énergie cinétique macroscopique. Alors :

$$T\delta s_c = \underbrace{-vdp}_{>0} - \underbrace{de_c}_{>0} \quad (12)$$

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

Écrite dans l'autre sens, cette relation donne :

$$de_c = \underbrace{-vdp}_{>0} - \underbrace{T\delta s_c}_{>0} \quad (13)$$

Cette écriture indique que l'accroissement de l'énergie cinétique (ce qui est la grandeur utile) est donné par le travail des forces de pression 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.

Pour annuler δs_c il faut optimiser la forme de la tuyère pour réduire au maximum la dissipation visqueuse et les frottements contre les parois. La limite idéale de laquelle s'approcher est celle de l'écoulement parfait incompressible, et dans ce cadre la relation de Bernoulli indique que $p/\rho + e_c = \text{cst}$, soit en différentiant (avec $v = 1/\rho = \text{cst}$) : $vdp + de_c = 0$ et donc $-T\delta s_c = 0$.

- Utilisons ensuite une **turbine** pour réaliser la détente. On a :

$$T\delta s_c = \underbrace{-vdp}_{>0} + \underbrace{\delta w_i}_{<0} \quad (14)$$

qui peut être nul (ou aussi proche de zéro que souhaité), à condition de tout mettre en œuvre pour réduire les irréversibilités (frottements sur l'axe, diminuer la dissipation dans l'écoulement et sur les parois, etc), afin d'en extraire un travail maximal $\delta w_i = vdp$.

Écrite dans l'autre sens, cette relation donne le travail récupéré :

$$-\delta w_i = \underbrace{-vdp}_{>0} - \underbrace{T\delta s_c}_{>0} \quad (15)$$

et on voit qu'il est diminué du terme $T\delta s_c$. Si ce dernier est nul on atteint alors le rendement "isentropique" de la turbine, qui est un cas de récupération maximale et où l'énergie du gradient de pression n'est pas dégradée.

Dans le cas de la turbine et de la tuyère, un exemple d'irréversibilité sont des forces de frottements entre fluide et parois (mais pas exclusivement : viscosité au sein du fluide, etc...). On peut montrer que le travail de ces forces sur une particule de fluide (donc le travail gâché) donne sans surprise le terme $T\delta s_c$ (cf annexe V.4.2), et qu'au total $|w_{\text{frottements}}| = \int T\delta s_c$.

Ces trois exemples illustrent parfaitement notre point principal : lorsque le gradient de tension reste fini (ici la différence de pression), la transformation peut tout de même être menée de façon à tendre vers la réversibilité si on en extrait le maximum de travail ou d'énergie cinétique macroscopique.

Cette conclusion peut aussi être illustrée sur le cas de la réaction chimique (différence finie des μ_i compensée par la récupération d'un travail électrique), du mélange (différence finie des μ_i compensée par la récupération d'un travail osmotique), ou de la détente/compression dans un système fermé (différence $p - p_{\text{ext}}$ compensée par la variation d'énergie cinétique du piston), ce que nous faisons dans les sous-parties qui suivent.

III.3 Transformation chimique réversible via une pile

Même situation que pour l'équation (7) (réaction chimique telle que $\forall t, p = p_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$, ce qui avait mené à l'équation (7), à savoir $T\delta S_c = \mathcal{A}d\xi$ avec \mathcal{A} l'affinité chimique). On se place de plus dans le cadre d'une pile, ce qui permet de récupérer un travail électrique $\delta W'$ (< 0 car compté comme reçu par la pile) qui s'ajoute dans le premier principe, ce qui modifie l'équation (7) en :

$$T\delta S_c = \mathcal{A}d\xi + \delta W'. \quad (16)$$

D'autre part on montre que $\delta W' = -nF e_{\text{pile}} d\xi$ ⁶. On arrive donc à :

$$\boxed{T\delta S_c = \mathcal{A}d\xi - nF e_{\text{pile}} d\xi.} \quad (17)$$

On a l'égalité $\mathcal{A} = nF e_{\text{pile}}$ lorsque la tension de la pile est donnée par la formule de Nernst, ce qui est valable à courant nul (c'est d'ailleurs ainsi qu'on démontre cette formule de Nernst : à vide $\delta S_c = 0$). Ainsi la création d'entropie peut être rendue aussi petite que voulue si tout est mis en œuvre pour qu'à tout instant, $\mathcal{A} - nF e_{\text{pile}}$ soit un infiniment petit. Il faut pour cela :

- Minimiser la résistance interne de la pile, car elle abaisse la tension délivrée e_{pile} d'un terme en $r \times i$, et rend donc positive la différence $\mathcal{A} - nF e_{\text{pile}}$. On peut pour cela augmenter la section des fils ou du "pont salin", améliorer le choix de l'électrolyte, etc.
- Minimiser l'effet des surtensions cinétiques, car elles abaissent aussi la tension e_{pile} en deçà du potentiel de Nernst, rendant aussi $\mathcal{A} - nF e_{\text{pile}}$ positif. Il faut pour cela optimiser le choix des électrodes, des états de surface, et travailler à courant faible.
- Travailler à bas courant permet aussi de minimiser l'effet Joule : le travail gâché est $ri^2 dt = ri \times dq$ et s'intègre, pour une charge totale débitée Q et un courant constant, en $ri \times Q$. Ainsi abaisser le courant i permet d'abaisser arbitrairement cette dissipation (mais augmente d'autant le temps de fonctionnement et diminue donc la puissance).

En maintenant $\mathcal{A} - nF e_{\text{pile}}$ d'ordre ε , la création d'entropie est aussi d'ordre ε :

$$S_c = \int (\mathcal{A} - nF e_{\text{pile}}) d\xi \propto \varepsilon \xi_{\text{final}}. \quad (18)$$

Le paramètre ε est inversement proportionnel au courant et donc à la durée de la réaction. Dans la limite idéale, le travail récupéré est alors juste suffisant pour mener la réaction dans l'autre sens par électrolyse et revenir à l'état de départ. On peut penser aux piles de montres, qui se déchargent en plusieurs années.

III.4 Mélange réversible via un phénomène d'osmose

Ce cas a déjà été mentionné dans le premier article (§II.8). La réversibilité est atteinte lorsque le travail extrait vaut T_0 fois l'entropie de mélange, et dans ce cas il est suffisant pour revenir à la situation de départ en forçant une osmose inverse. Un mélange réversible est donc possible si la relaxation du gradient de tension (ici le potentiel chimique) est compensée par la récupération d'un travail.

6. Les principes sont appliqués au système {pile complète}. Le travail électrique reçu par un dipôle alimenté par la pile, lorsqu'elle débite une charge dq et que sa tension est e_{pile} s'écrit $\delta W'_{\text{dipôle}} = dq e_{\text{pile}}$; la pile reçoit donc algébriquement l'opposé : $\delta W' = -dq e_{\text{pile}}$. Si l'équation bilan de la pile est la somme de deux demi-équations d'oxydoréduction qui impliquent chacune un échange de n électrons, alors la charge dq est liée à l'avancement $d\xi$ par $dq = nF d\xi$, et on a bien le résultat.

III.5 Transfert thermique via un moteur

Nous avons déjà évoqué ce cas dans le premier article (§II.3) : un transfert thermique entre deux thermostats de températures différentes peut être réalisé de manière réversible si une fraction maximale de l'énergie thermique est convertie en travail, à l'aide d'un moteur ditherme.

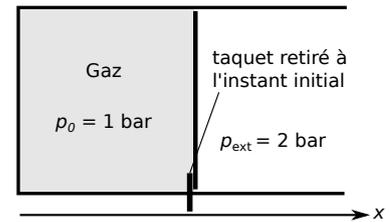
Utiliser le travail récupéré permet alors, en utilisant une pompe à chaleur, de revenir à la situation initiale.

III.6 Compression et détente adiabatique dans un système fermé

Oscillations réversibles

On considère un gaz (ou autre chose) dans un cylindre fermé par un piston. Initialement le piston est bloqué et la pression p_0 du gaz est inférieure à la pression extérieure p_{ext} (ici $p_{\text{ext}} = p_{\text{atmosphérique}}$ est constante).

Ceci va permettre d'illustrer la possibilité d'une évolution qui tend vers la réversibilité alors que la différence $p - p_{\text{ext}}$ est la plupart du temps finie, possibilité qui vient du fait que cette différence de pression est, à chaque instant, entièrement exploitée pour augmenter ou diminuer l'énergie mécanique du piston qui oscille.



On suppose l'évolution *adiabatique* et assez lente pour que toutes les grandeurs d'intérêt soient définies et uniformes au sein du gaz, et on néglige tout frottement. Les principes appliqués au système {gaz+piston+enceinte} mènent à :

$$T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV - dE_c. \quad (19)$$

Soit v la vitesse du piston, Σ sa section et M sa masse. On a donc :

$$T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}}) dx \Sigma - Mvdv = vdt \left((p - p_{\text{ext}})\Sigma - M\frac{dv}{dt} \right). \quad (20)$$

Pour avoir réversibilité il faut à chaque instant que le terme de droite soit nul, ce qui est bien le cas en l'absence de tout type de frottement (par application directe du principe fondamental de la dynamique au piston). Et d'autre part, la résolution du PFD, dans lequel il n'y a alors aucun terme dissipatif, montre qu'il y a oscillations permanentes du piston.

Retour sur la réversibilité mécanique

Ceci illustre qu'il est possible d'avoir une situation réversible où $p \neq p_{\text{ext}}$, si à chaque instant l'échange de volume à travers le gradient de pression est entièrement récupéré sous forme d'énergie mécanique. Intuitivement, il faut réfléchir en terme d'énergie dégradée : dans un tel cas l'énergie est toujours mobilisable à 100% pour mener la transformation inverse. Ceci modifie le critère de réversibilité mécanique énoncé au §II.2 : ce ne sont pas les gradients qui doivent être maintenus infinitésimaux, mais les gradients auxquels on "retire" l'énergie mécanique (ou le travail W') récupérée :

$$\text{réversibilité mécanique} \Leftrightarrow \int [(p - p_{\text{ext}})dV - dE_c - dE_p] \text{ aussi petit que souhaité.} \quad (21)$$

Pour s'approcher de cette limite, il faut minimiser tout type de frottements (absence de viscosité dans le gaz et à l'extérieur, pas de frottements solides contre les parois, etc.). En effet, si on note \vec{f} la résultante de ces frottements s'exerçant sur le piston, cette action interne au système n'apparaît pas dans les principes, on a donc encore la relation (19), et le PFD appliqué au piston transforme la relation (20) en :

$$T\delta S_c = vdt \left((p - p_{\text{ext}})\Sigma - M\frac{dv}{dt} \right) = -vdt f = -\delta W_{\text{frottements}}. \quad (22)$$

Les frottements étant toujours résistants, leur travail est négatif et on peut écrire :

$$T\delta S_c = |\delta W_{\text{frottement}}|. \quad (23)$$

Il y a donc création d'entropie; et via le PFD amortissement des oscillations. On peut réécrire la relation (21) :

$$\text{réversibilité mécanique} \Leftrightarrow \int |\delta W_{\text{frottement}}| \text{ aussi petit que souhaité.} \quad (24)$$

Un exemple : gaz parfait sans frottement piston-parois

Prenons un exemple : on néglige tout type de frottement entre le piston et les parois, et le gaz est modélisé comme parfait. Même dans ces conditions, le piston en déplacement à une vitesse v subit une force de frottement effective $\vec{f} = -\alpha\vec{v}$ [9], car lorsqu'il avance contre le gaz il rencontre plus souvent des molécules et avec une énergie cinétique relative plus importante, et inversement quand il recule dans le sens de la détente.

Si on considère la transformation complète entre l'enlèvement du taquet et l'arrêt des oscillations, alors la création d'entropie est une fonction uniquement de p_{ext}/p_0 et du coefficient adiabatique γ .

Considérons une autre transformation : on laisse le piston osciller 16 fois et on le bloque lorsqu'il est à un point de vitesse nulle. Est-il possible de réduire à loisir la création d'entropie sur ces 16 premières oscillations, tout en maintenant un $p_0 - p_{\text{ext}}$ fini ? La réponse est affirmative : la relation (23) montre qu'il faut réussir à minimiser le travail des forces de frottement, et donc la force de frottement f , puisque $S_c \propto f \times L$ (L est l'amplitude du mouvement). Or ici $f \propto v \propto L/T$ avec T la période d'une oscillation. Il suffit donc d'augmenter la période T : ceci est possible en augmentant la masse M du piston. Ceci revient à rendre la transformation lente ($f \propto v$). La création d'entropie sur les 16 premières oscillations sera alors aussi faible que voulue, et en particulier la loi de Laplace valable en très bonne approximation, bien que $p_0 - p_{\text{ext}}$ soit fini. La figure ci-dessous montre trois exemples de simulations qui confirment ceci.

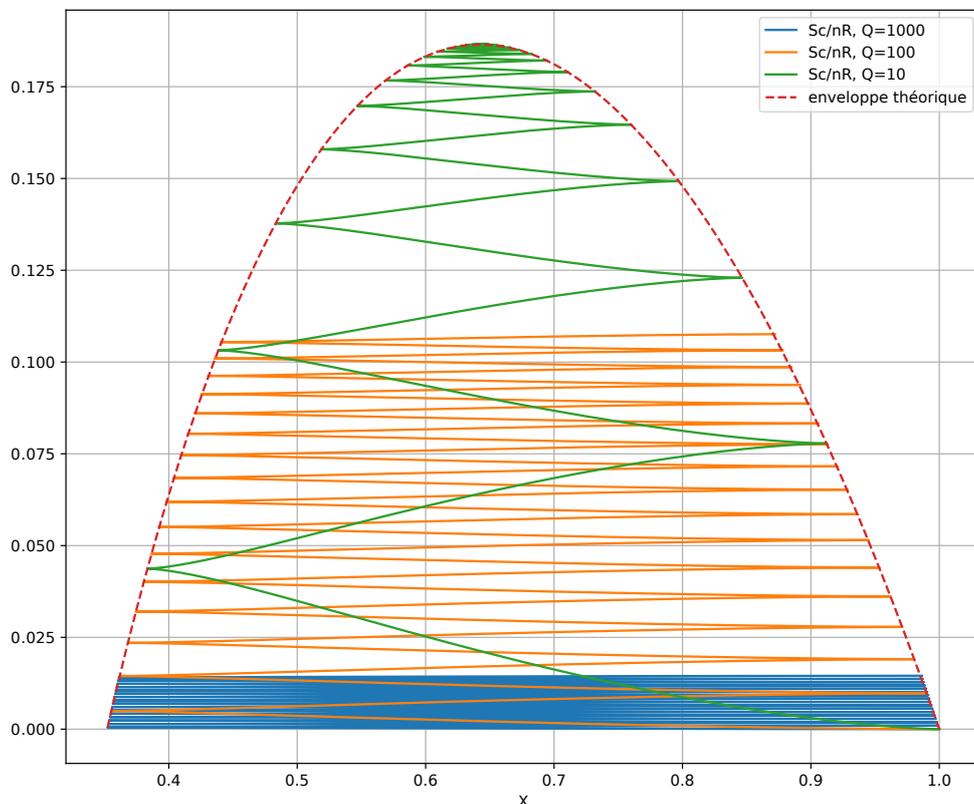


Figure : tracé de l'entropie créée en fonction de la position X du piston pour trois facteurs de qualité différents, lors des 16 premières oscillations. Courbes issues d'une résolution numérique des équations données par [9]. L'enveloppe

théorique vaut pour les états où le piston est immobile [7]. Dans les trois cas $p_{\text{ext}} = 2p_0$. Le facteur de qualité est $Q = \sqrt{\pi M / (8m_{\text{gaz}})}$, donc changer Q revient à changer la masse M du piston. Dans les trois cas la création totale d'entropie converge vers une même valeur, mais la création par oscillation diminue si Q augmente, sans toucher à $p_{\text{ext}} - p_0$. En contrepartie la période d'une oscillation est plus longue ($\propto \sqrt{M}$).

Remarque : la discussion est similaire si l'ensemble est vertical et le piston soumis à la pesanteur (expérience de type Rüchardt). Il faut là encore optimiser certains paramètres comme la masse et la section pour diminuer le travail des forces de frottement, et ainsi augmenter le facteur de qualité et s'approcher de l'évolution isentropique sur les premières oscillations.

Dernière remarque, on a étudié ici des cas où $p_{\text{ext}} = \text{cst}$, mais les conclusions restent les mêmes si p_{ext} varie ; les relations (19) à (24) tiennent encore. En particulier on peut contrôler p_{ext} pour que le mouvement s'arrête rapidement, tout en maintenant une création d'entropie aussi petite que voulue.

IV Bilan

Transformation réversible

Une transformation peut s'approcher autant qu'on le souhaite de la réversibilité si le gradient de grandeurs intensives via lequel a lieu l'évolution, auquel on "soustrait" le travail ou l'énergie mécanique récupéré, peut être expérimentalement rendu aussi petit que voulu.

Le terme "soustrait" se réfère à la différence du type $(A - A_{\text{ext}})da - (dE_m - \delta W')$ qui apparaît dans l'expression de $T\delta S_c$.

Finalement, ceci montre qu'il n'y a qu'une seule cause d'irréversibilité : un échange à travers un gradient fini de tension sans le transférer sous forme de travail ou le récupérer sous forme d'énergie cinétique ou potentielle macroscopique.

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 minimisés, ou finis mais exploités.

Ce critère de réversibilité est énergétique et plus concret que simplement $S_c = 0$. Il rejoint d'autres critères rencontrés dans l'article : la possibilité de réaliser un cycle $A \rightarrow B \rightarrow A$ sans apport externe d'énergie (§III) ; ou la possibilité d'inverser à tout moment le sens de la transformation en changeant très peu les conditions extérieures (remarque §II.2).

Conclusion

La réversibilité *stricte* est une limite idéale impossible à réaliser en temps fini, et n'est pas 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 température...), mais ce que montre la discussion de la partie II, 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 libre, dans un détendeur sans parties mobiles, lors d'un mélange, l'entropie créée est proportionnelle au *gradient de grandeurs intensives*, et celui-ci étant fini tous nos efforts ne réduiront pas S_c en dessous d'un certain seuil fini fixé par la thermodynamique. Pour pouvoir le réduire davantage, il faut rendre ce gradient infinitésimal, ou si c'est impossible, modifier la transformation afin d'en *extraire un travail ou une énergie mécanique* : 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 en écoulement, en récupérant un travail par osmose, en prenant en compte l'énergie cinétique du piston, il devient possible de tendre vers la réversibilité.

Interprété dans l'autre sens, ceci montre que la réversibilité est atteinte lorsqu'un maximum de travail est récupéré (ou qu'un minimum de travail est fourni) : il y a réversibilité (turbine, pile, osmose) car

on récupère juste assez de travail pour pouvoir ramener le système dans l'état initial, c'est-à-dire que l'on peut réaliser $A \rightarrow B \rightarrow A$ sans ajout d'énergie. C'est la réversibilité au sens de Carnot. Et en effet, le premier article avait démontré l'équivalence stricte entre création d'entropie et travail non récupéré ou fourni en trop. L'énergie étant tout de même conservée, ce travail se perd en chaleur dans l'environnement : l'énergie n'est pas détruite mais dissipée ou dégradée. Tendre vers la réversibilité permet de minimiser cette dissipation. Tout l'art de l'ingénieur est alors de trouver la bonne balance entre rendement (minimisation de cette dégradation) et puissance (la lenteur des processus réversibles impliquant des cycles très longs et de puissance réduite).

V Annexe : démonstrations et compléments

V.1 $T\delta S_c$ pour un système thermo-mécanique ouvert

★ Si le système peut échanger des particules avec le milieu extérieur, alors $U = U(S, V, n)$. On définit le potentiel chimique $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V}$, et on a donc $dU = TdS - pdV + \mu dn$.

Lorsque le milieu extérieur donne au système une quantité de matière dn de particules, alors l'énergie du milieu extérieur varie de $\mu_{\text{ext}}dn$, énergie qui est reçue par le système [1, p. 63]. On écrit donc que le système reçoit un travail chimique $\delta W_{\text{chimique}} = \mu_{\text{ext}}dn$.

★ Démontrons l'expression de $T\delta S_c$. Le premier principe s'écrit $dU = \delta W_{p_{\text{ext}}} + \delta W_{\text{chimique}} + \delta Q = -p_{\text{ext}}dV + \mu_{\text{ext}}dn + \delta Q$, d'où (démonstration similaire à l'équation 4) :

$$T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV + (T_{\text{ext}} - T)\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + (\mu_{\text{ext}} - \mu)dn. \quad (25)$$

Même type de terme (gradient de tension μ multiplié par la grandeur échangée n). Pour tendre vers la réversibilité il faut donc que $\varepsilon_\mu \equiv \mu - \mu_{\text{ext}}$ puisse être rendu arbitrairement petit.

Remarque :

Ceci invite à généraliser au cas où l'énergie interne dépend d'une grandeur d'état X quelconque : $U(S, X)$. Par exemple $U(S, V, q)$ (entropie, volume, charge) pour un conducteur chargé, $U = U(S, \Sigma)$ (Σ surface de l'interface) s'il y a tension de surface, $U = U(S, L)$ (L longueur du système) pour un ressort, etc. La grandeur conjuguée (la tension) associée à la variable primitive (l'extensité) X est par définition :

$$y = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_S. \quad (26)$$

On a un travail reçu du type $\delta W = -y_{\text{ext}}dx$, où y_{ext} correspond au milieu extérieur. Par exemple pour un conducteur $\delta W = U_{\text{ext}}dq$, pour un ressort, $\delta W = F_{\text{ext}}dL$, etc⁷. En utilisant $dU = TdS - ydX$ et les deux principes, on arrive à :

$$T\delta S_c = (y - y_{\text{ext}})dX + (T_{\text{ext}} - T)\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}. \quad (27)$$

On a donc toujours le même type de dépendance, et encore une fois la création d'entropie est provoquée par un gradient de tension (ici $y - y_{\text{ext}}$) à travers lequel transite l'extensité associée X .

V.2 $T\delta S_c$ pour une réaction chimique ou un changement d'état

Cette fois $U = U(S, V, n_i)$ où les n_i évoluent selon une transformation physique (comme un changement d'état) ou chimique. En notant ξ l'avancement de la réaction et ν_i le nombre stœchiométrique associé

7. Par exemple pour le cas des milieux magnétiques ou diélectriques, ou d'autres formes, cf [8] et [1, p. 59].

à l'espèce i , on a $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$ et donc $dn_i = \nu_i d\xi$. La différentiation de U mène, en notant $\mu_{u,i} = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n_j \neq n_i}$, à :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_{u,i} dn_i = TdS - pdV + \underbrace{\sum_i \mu_{u,i} \nu_i}_{\equiv -\mathcal{A}_U} d\xi. \quad (28)$$

\mathcal{A}_U est une "affinité chimique". Les premier et second principes sont inchangés, et on obtient finalement :

$$\boxed{T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV + (T_{\text{ext}} - T)\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \mathcal{A}_U d\xi.} \quad (29)$$

Mais comme indiqué dans le texte principal on raisonne plutôt avec l'enthalpie libre $G = U - TS + pV$, mieux adaptée aux réactions monobares et monothermes. Cette fois $G = G(T,p,n_i)$, $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = Vdp - SdT - \mathcal{A}d\xi$ avec l'affinité chimique

$$\mathcal{A} \equiv - \sum_i \nu_i \mu_i(T,p,\xi) = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}. \quad (30)$$

D'autre part,

$$dG = dU + Vdp + pdV - TdS - SdT. \quad (31)$$

On remplace dG par $Vdp - SdT - \mathcal{A}d\xi$, dU par $-p_{\text{ext}}dV + \delta Q$, dS par $\delta S_c + \delta Q/T_{\text{ext}}$, et on isole $T\delta S_c$ pour obtenir :

$$\boxed{T\delta S_c = (p - p_{\text{ext}})dV + (T_{\text{ext}} - T)\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \mathcal{A}d\xi.} \quad (32)$$

Ceci est valable sans hypothèses du type monobare ou monotherme sur la réaction. Dans le texte principal on a en plus $\forall t, p = p_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$.

V.3 $T\delta S_c$ lorsqu'il y a une énergie mécanique ou un travail récupéré

Ici $U = U(S,V,n_i)$, donc :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \nu_i \mu_{u,i}. \quad (33)$$

Les deux principes (avec $E_m \equiv E_c + E_p$) appliqué au système qui comprend l'éventuelle enceinte, piston, masse sur le piston, béccher, etc. :

$$dE_m + dU = -p_{\text{ext}}dV + \delta W' + \delta Q \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c. \quad (34)$$

On isole δS_c , on remplace dS par son expression issue de la première identité et dU par son expression issue du premier principe. On obtient :

$$\begin{aligned} T\delta S_c &= TdS - T\delta Q/T_{\text{ext}} \\ &= (dU + pdV) - T\delta Q/T_{\text{ext}} \\ &= \underbrace{-dE_m - p_{\text{ext}}dV + \delta W' + \delta Q}_{dU} + pdV - T\delta Q/T_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (35)$$

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

V.4 Systèmes en écoulement

V.4.1 Expression de $T\delta s_c$

Prouvons la relation suivante énoncée au §III.2 :

$$T\delta s_c = -vdp - de_c - de_p + \delta w_i. \quad (36)$$

On utilise les deux principes pour un système en écoulement stationnaire, en version infinitésimale (et en version adiabatique, $\delta q = 0$) :

$$de_c + de_p + dh = \delta w_i + 0 \quad \text{et} \quad ds = 0 + \delta s_c. \quad (37)$$

Ils sont appliqués à tout ce que contient un volume de contrôle ouvert (le fluide, les parois...), et “d” signifie une différence entre deux abscisses proches le long de l’écoulement.

Nous utilisons la seconde identité thermodynamique, qui traduit le fait que pour le fluide $h = h(s,p)$:

$$dh = Tds + vdp. \quad (38)$$

Le symbole “d” signifie encore une différence entre deux abscisses proches⁸.

On part du second principe : $T\delta s_c = Tds = dh - vdp = (\delta w_i - de_c - de_p) - vdp$, ce qui est bien la relation recherchée.

V.4.2 Lien avec le travail des forces de frottement fluide-paroi

Démontrons enfin que le travail de la force de frottement parois-fluide résulte en une création d’entropie selon la relation $|w_{\text{frottements}}| = \int T\delta s_c$.

On considère un écoulement unidimensionnel (abscisse x), adiabatique, stationnaire, sans travail indiqué ni variation d’énergie potentielle, de section Σ constante.

On note $\vec{F} = -mf\vec{u}_x$ la force de frottement qui s’exerce sur une masse m de fluide en écoulement, avec \vec{u}_x un vecteur unitaire dans la direction de l’écoulement. On note $U(x)$ la vitesse de l’écoulement à l’abscisse x et $e_c(x) = U^2(x)/2$.

★ On considère une particule de fluide comprise entre les abscisses x et $x + l$, avec l petit, de masse m . Appliquons lui le PFD entre des instants t et $t + dt$ (cf [6]). D’une part sa variation de quantité de mouvement (du centre de masse du système) est

$$\begin{aligned} dP &= P(t + dt) - P(t) = mU(x + Udt) - mU(x) \\ &= mUdt \frac{dU}{dx} \\ &= m \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{2}U^2 \right) dt \\ &= m \frac{de_c}{dx} dt. \end{aligned} \quad (39)$$

D’autre part les forces s’appliquant sur le système sont :

$$[p(x)\Sigma - p(x + l)\Sigma] - mf = -\Sigma l \frac{dp}{dx} - mf. \quad (40)$$

Le PFD s’écrit $dP/dt = -\Sigma l \frac{dp}{dx} - mf$. En divisant ceci par m apparaît le facteur $\Sigma l/m = v(x)$, volume massique. Le PFD se réécrit donc⁹ :

$$\frac{de_c}{dx} = -v \frac{dp}{dx} - f, \quad \text{soit} \quad \boxed{de_c = -vdp - f dx}. \quad (41)$$

★ Puis le premier principe pour un écoulement (qui s’applique à un système qui englobe les parois, les frottements sont donc une action interne qui n’apparaît pas dans le travail) et la seconde identité amènent à l’expression :

$$de_c \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er ppe}}}{=} -dh \underset{\substack{\uparrow \\ \text{2nd idté}}}{=} -T\delta s_c - vdp. \quad (42)$$

8. $dh = h(s(x + dx), p(x + dx)) - h(s(x), p(x)) = dxs'(x) \partial h / \partial s|_x + dxp'(x) \partial h / \partial p|_x = ds \times T + dp \times v$

9. On pouvait aussi passer par le théorème de l’énergie cinétique appliqué à la particule de fluide : le travail massique de la force de frottement pendant dt est $\delta w_f = -fUdt$, le travail des forces de pression est $(p(x)\Sigma - p(x + l)\Sigma)Udt$, où U est la vitesse du centre de masse (ce qui est différent du travail qui apparaît dans le premier principe appliqué à la particule, qui est $(p(x)\Sigma U(x) - p(x + l)\Sigma U(x + l))dt$). On retrouve la même chose.

Par identification avec l'expression (41) précédente de de_c , on en déduit :

$$\boxed{T\delta s_c = f dx = |\delta w_{\text{frottements}}|}, \quad (43)$$

ce qui montre directement comment le travail des forces de frottement est source de création d'entropie.

Remarque : Si on ajoute un travail massique indiqué reçu δw_i , un transfert thermique massique δq , une section variable $\Sigma(x)$, une variation d'énergie potentielle externe (qui ne dépend pas de x), le PFD mène à :

$$de_c = -v dp - vp \frac{d\Sigma}{\Sigma} - f dx, \quad (44)$$

et l'analogie de la relation (36) est

$$T\delta s_c = -v dp - de_c - de_p + \delta w_i + \delta q \left(1 - \frac{T(x)}{T_0}\right). \quad (45)$$

D'où :

$$T\delta s_c = vp \frac{d\Sigma}{\Sigma} + f dx - de_p + \delta w_i + \delta q \left(1 - \frac{T(x)}{T_0}\right), \quad (46)$$

où on peut identifier les termes qui contribuent à augmenter ou à diminuer s_c .

Références

- [1] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. Thermodynamique. Hermann, 2007.
- [2] J.-F. Dufrêche. Les différentes versions du second principe comprises grâce à la formule de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$. Bull. Un. Phys., 114-1027 :805–847, October 2020.
- [3] A. Lallemand. Thermodynamique appliquée - Bilans entropiques et exergétiques. Techniques de l'Ingénieur, April 2005.
- [4] A. Lallemand. Thermodynamique appliquée - Deuxième principe. Entropie. Techniques de l'Ingénieur, January 2016.
- [5] R. Locqueneux. Histoire de la thermodynamique classique, de Sadi Carnot à Gibbs. Belin, 2009.
- [6] S. Olivier. Retour sur l'identité thermodynamique fondamentale. Bull. Un. Phys., 884, May 2006.
- [7] A. Reinhart. Oscillations libres amorties d'un gaz parfait. Bull. Un. Phys., 879 :71–75, December 2005.
- [8] P. Roux and J.-R. Seigne. L'énergie en mécanique et en thermodynamique. Bull. Un. Phys., 832 :491, 2001.
- [9] F. Vandenbrouck. Production d'entropie lors d'une compression monobare. Bull. Un. Phys., 879 :57–69, December 2005.