

Entropie et chaleur

par H. GIÉ

*Dieu a sagement agi en plaçant la naissance avant la mort ; sans cela que saurait-on de la vie ? - Alphonse Allais**

Nous avons déjà eu l'occasion à plusieurs reprises [1], [2], [3] de mettre l'accent sur l'intérêt qu'il y a à prendre en compte aussi tôt que possible l'irréversibilité thermodynamique. Ne considérer que les seules situations d'équilibre ou, ce qui revient au même, les évolutions réversibles, est une commodité mais c'est aussi rester aveugle au comportement réel des systèmes en se complaisant dans un formalisme souvent assez stérile.

Toutefois, une telle prise en compte n'est pas évidente car l'extension aux systèmes hors d'équilibre des notions propres aux systèmes à l'équilibre demande une analyse minutieuse. Ainsi, dans la littérature scientifique sur le sujet, l'explicitation physique du formalisme n'est pas toujours bien apparente, même sur des points fondamentaux comme, par exemple, la définition du flux de chaleur.

Par souci de simplification, nous nous limiterons dans cette étude au seul cas de fluides (isotropes) sièges de transferts thermiques, de diffusion ou de réactions chimiques. En particulier, nous ignorerons les phénomènes liés à la viscosité, ceci pour éviter l'emploi du formalisme tensoriel. Cette dernière limitation n'a d'ailleurs rien d'essentiel et la prise en compte de la viscosité procède exactement de la même démarche.

Le lecteur intéressé par le sujet et désireux de l'approfondir pourra se référer aux ouvrages de base [4], [5], [6], [7], [8], [9].

1. LES CAUSES D'IRRÉVERSIBILITÉ

Un processus est qualifié d'irréversible si l'inversion temporelle $t \rightarrow -t$ conduit à un processus impossible : autrement dit, le film des

* Cité par J.L. BASDEVANT dans son ouvrage «Mécanique quantique» page 139 - Éditions Ellipses.

événements déroulé à l'envers provoque l'incrédulité ou l'hilarité du spectateur.

On peut classer les causes d'irréversibilité en deux catégories.

1) La non-uniformité spatiale

Si dans un milieu existe une non-uniformité spatiale de grandeurs telles que, par exemple, la température, la pression, les concentrations des différents corps présents, cette non-uniformité donnera naissance à des phénomènes irréversibles.

Ainsi un gradient de température va entraîner un transfert thermique typiquement irréversible. De même, des gradients de concentration vont produire des courants de diffusion et un gradient de vitesse dans un milieu visqueux est source de phénomènes dissipatifs. Ces phénomènes sont irréversibles.

Les phénomènes de transfert ainsi engendrés spontanément par la non-uniformité spatiale tendent irréversiblement à uniformiser le milieu.

2) L'irréversibilité réactionnelle

Le milieu peut également être le siège d'une évolution chimique, irréversible par nature, ceci que les propriétés du milieu soient uniformes ou non. Cette irréversibilité est la marque de la réactivité chimique des constituants du système.

L'évolution réversible constitue un cas limite idéal correspondant à une suite continue d'états d'équilibre ou tout au moins aussi proches que possible d'états d'équilibre. Le caractère idéal d'une telle évolution limite est évident. Il est à noter toutefois que les états d'équilibre considérés se rapportent au système pris dans sa totalité, mais pas nécessairement à ses parties si celles-ci sont disjointes.

Ainsi, dans un système électrochimique (pile) évoluant réversiblement grâce à un générateur monté en opposition, le système chimique considéré seul est hors d'équilibre c'est-à-dire ne se trouve pas à l'équilibre chimique.

Comme l'on sait, le bilan entropique rend compte des irréversibilités. Il apparaît dans ce bilan un terme de source qui tend à augmenter l'entropie du système. Nous nous proposons de présenter une analyse détaillée de ce bilan par le biais de la formule de GIBBS écrite localement et qui constitue à bien des égards une relation fondamentale de la Thermodynamique. Ce bilan entropique met bien en lumière, en particulier, les deux causes d'irréversibilité évoquées plus haut. Égale-

ment, nous mettrons l'accent sur la notion de flux de chaleur en liaison avec le flux d'entropie.

2. LA FORMULE DE GIBBS

Considérons d'abord un système homogène, fermé et en évolution chimique réversible. La pression p et la température T sont supposées uniformes et égales respectivement à la pression et à la température du milieu extérieur. Nous nous limitons au cas où le travail extérieur se réduit au seul travail de dilatation ce qui exclut, en particulier, les réactions électrochimiques.

L'application des deux principes de la Thermodynamique pour une transformation réversible élémentaire donne :

$$dU = \delta Q - p dV \quad \text{a)}$$

$$dS = \delta Q / T \quad \text{b)} \quad (1)$$

où dU est la variation d'énergie interne du système et dS sa variation d'entropie.

On déduit de (1, a . b) :

$$dU = - p dV + T dS \quad (2)$$

Cette dernière relation, très classique, est intéressante à considérer :

- Elle fait apparaître l'énergie interne, grandeur extensive, comme fonction des grandeurs extensives indépendantes V et S soit $U(V, S)$.
- On note que la propriété d'extensivité pour le système global :

$$U(\lambda V, \lambda S) = \lambda U(V, S)$$

découle du fait que les grandeurs intensives p et T :

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

ont chacune ici une valeur donnée sur toute l'étendue du système (hypothèse d'uniformité).

- L'application du théorème d'Euler pour les fonctions homogènes conduirait dans ces conditions à écrire :

$$U = - pV + TS \text{ soit } H = TS !$$

relation irrecevable, car en contradiction flagrante avec les faits élémentaires. Il manque, en fait, dans la description du système un ingrédient que la relation (2) ne fait pas apparaître du fait de la restriction à une évolution réversible.

Le décompte des variables extensives est incomplet car doivent également intervenir dans la description du système les masses m_k (ou les quantités de matière N_k) de chacun des constituants du système. L'énergie interne est une fonction $U(V, S, m_k)$ de sorte que pour une transformation élémentaire quelconque, réversible ou non, le système étant ouvert ou fermé :

$$dU = -p dV + TdS + \sum_k \mu_k dm_k \quad (3)$$

où les paramètres intensifs :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial m_k} \right)_{V, S, m_j \neq k} \quad (4)$$

définissent les potentiels chimiques massiques des constituants du système.

Les variations dm_k sont dues soit à des échanges de matière avec le milieu extérieur (système ouvert), soit à l'évolution chimique interne du système, les deux causes coexistant dans le cas général. On posera ainsi :

$$dm_k = dm_{ke} + dm_{ki}$$

avec :

dm_{ke} : termes d'échange de matière

dm_{ki} : termes liés à l'évolution chimique du système.

Dans le cas du système fermé en évolution chimique réversible considéré dans ce paragraphe :

$$dm_k = dm_{ki} \quad (dm_{ke} = 0)$$

et en reportant (2) dans (3), on obtient :

$$\sum_k \mu_k dm_k = 0 \quad (5)$$

les variations dm_k étant dues ici uniquement à l'évolution chimique (système fermé). La relation (5) exprime la condition de réversibilité chimique.

Plus généralement la comparaison de 1.a (qui suppose un système fermé) et de (3) donne pour le bilan entropique :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dm_k \quad (dm_k = dm_{ki}) \quad (6)$$

On y distingue :

- un terme d'échange $\delta Q/T$ en relation avec le transfert thermique avec l'extérieur.
- un terme de création interne d'entropie :

$$\delta S_{\text{IRR}} = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k dm_k \geq 0 \quad (7)$$

qui traduit l'irréversibilité chimique, l'uniformité supposée de p et de T excluant toute autre forme d'irréversibilité.

Le second principe impose que $\delta S_{\text{IRR}} \geq 0$. L'évolution chimique, intrinsèquement irréversible, a donc un sens tel que :

$$\sum_k \mu_k dm_k \leq 0$$

l'égalité correspondant au cas limite idéal de la réversibilité.

La relation (3) peut s'écrire aussi :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dm_k \quad (8)$$

expression dans laquelle on considère l'entropie comme une fonction des variables extensives U , V , m_k soit $S(U, V, m_k)$.

La relation (8), très générale, valable pour une évolution réversible ou non et pour un système ouvert ou fermé est appelée relation de GIBBS. Elle constitue, comme nous allons le montrer, un outil performant pour aborder et développer la thermodynamique des évolutions irréversibles. Dans l'appendice B nous examinons les conséquences de (8) sous certaines conditions dans le cas d'un système ouvert en évolution chimique.

Le théorème d'Euler appliqué à la fonction $S(U, V, m_k)$ conduit à la relation :

$$S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T} V - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k m_k \quad (9)$$

En différenciant (9), compte-tenu de (3), on obtient la relation dite de GIBBS-DUHEM :

$$SdT - Vdp + \sum_k m_k d\mu_k = 0 \quad (10)$$

Cette dernière relation montre que les potentiels chimiques μ_k sont des fonctions de p , T et des m_k (ou N_k).

La relation (9) fait intervenir la somme $\sum_k m_k \mu_k$. Cette somme définit l'enthalpie libre G du système, soit :

$$G = \sum_k m_k \mu_k \quad (11)$$

de sorte que, d'après (9) :

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

En différenciant (11), compte-tenu de (10), on obtient :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dm_k$$

d'où l'on déduit :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial m_k} \right)_{T, p, m_j} \quad (12)$$

Ce dernier résultat justifie l'importance pratique de la fonction G (en particulier en Chimie), car la relation (12) est d'utilisation plus aisée que (4), les transformations à T, p constants étant plus accessibles expérimentalement que les réactions à S et V constants.

D'une manière plus générale, on considérera l'entropie comme fonction de N variables extensives X_i (dans le cas considéré $X_i = U, V, m_k$). La relation de GIBBS s'écrit ainsi :

$$dS = \sum_i Z_i dX_i \quad (13)$$

où les variables intensives Z_i sont définies par :

$$Z_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}$$

De la sorte :

$$Z_i = \frac{1}{T}, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_k}{T}, \dots$$

Le théorème d'Euler conduit à :

$$S = \sum_i Z_i X_i \quad (14)$$

et en posant $Z_i = Y_i / T$ ($Y_i = 1, p, -\mu_k, \dots$), la relation de GIBBS-DUHEM s'écrit :

$$\sum_i X_i dY_i = SdT \quad (15)$$

(noter que $dY_1 = 0$).

Remarque : Il faut souligner que les relations précédentes, en particulier la relation de GIBBS (13) décrivent généralement un système en évolution, c'est-à-dire hors d'équilibre.

L'hypothèse sous-jacente est que la fonction $S(U, V, m_k)$ reste définie dans ces conditions de non équilibre. Une telle supposition n'a rien d'évident a priori. Nous admettons qu'il en est bien ainsi tant qu'on ne s'écarte pas trop des conditions d'équilibre.

3. CAS DES SYSTÈMES NON-UNIFORMES

La relation de GIBBS (13), convenablement généralisée au cas de systèmes spatialement non uniformes permet, comme nous allons le montrer, de présenter le bilan entropique en faisant apparaître les facteurs d'irréversibilité tels que nous les avons analysés au § 1.

Considérons un milieu continu non spatialement uniforme, les variables intensives T, p, μ_k variant d'un point à l'autre du milieu. Nous supposons ici, dans un but simplificateur, le champ de pression scalaire, excluant ainsi les phénomènes de viscosité.

Cette non uniformité est une source d'irréversibilité s'ajoutant à l'éventuelle irréversibilité réactionnelle (réactions chimiques) du milieu.

En chaque point du milieu, nous associons à la grandeur extensive X_i , une variable massique x_i qui représente localement la quantité de X_i par unité de masse du milieu.

Si ρ désigne la masse volumique locale du milieu, la densité volumique de X_i est ainsi ρx_i .

Une telle description repose sur l'hypothèse qu'on peut définir localement des paramètres intensifs T, p, μ_k ainsi que les variables intensives x_i fonctions de ces paramètres. Cette hypothèse est appelée «axiome d'équilibre local» bien que le système ne soit en équilibre ni globalement, ni localement.

On admet toutefois que localement, si on ne s'écarte pas trop des conditions d'équilibre, le formalisme développé au § 2, en particulier la formule de GIBBS, reste applicable.

Il importe cependant de se rappeler que l'axiome d'équilibre local perd toute signification pour des systèmes en évolution irréversible forte correspondant à des écarts importants localement avec l'état d'équilibre.

Dans les conditions de validité de l'axiome d'équilibre local, la relation de GIBBS (13) prend la forme locale :

$$\frac{ds}{dt} = \sum_i Z_i \frac{dx_i}{dt} \quad (16)$$

où s désigne l'entropie massique.

La dérivée temporelle $\frac{d}{dt}$ est ici une dérivée particulière :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}$$

où $\vec{v}$ est la vitesse d'ensemble du milieu au point considéré.

Cela signifie simplement qu'on suit un élément de matière dans son mouvement, la relation (16) étant alors la généralisation naturelle de la relation de GIBBS (13) pour cet élément (par unité de masse) si on considère les variations par unité de temps.

La relation (16) va nous permettre d'effectuer le bilan entropique local. Pour cela, il faut exprimer les quantités $\frac{dx_i}{dt}$.

Chaque grandeur massique x_i obéit à une équation locale qui traduit le bilan. Cette équation locale est de la forme (voir appendice A) :

$$\rho \frac{dx_i}{dt} = \sigma_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i \quad (17)$$

• $\vec{j}_i$ est le vecteur densité de courant de la grandeur X_i excluant la partie convective $\rho x_i \vec{v}$, c'est-à-dire le transport global de X_i par le mouvement d'ensemble de la matière à la vitesse $\vec{v}$ (voir appendice A). Le terme $-\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i$ correspond à un transfert de la grandeur X_i .

• σ_i représente la source locale de X_i , c'est-à-dire la production (algébrique) locale par unité de temps et par unité de volume de cette grandeur. Pour une grandeur dite conservative $\sigma_i = 0$; dans ce cas, les variations locales de x_i sont dues aux seuls échanges.

4. LES ÉQUATIONS DE BILAN DES VARIABLES x_i

a) Bilan de masse

Au constituant k correspond la variable massique x_k telle que :

$$\rho x_k = \rho_k$$

où ρ_k est la masse volumique du seul constituant k dans le milieu.

Nous désignons par $\vec{v}_k$ la vitesse locale pour le constituant k . La vitesse locale d'ensemble $\vec{v}$ et les vitesses $\vec{v}_k$ sont liées par la relation barycentrique :

$$\rho \vec{v} = \sum_k \rho_k \vec{v}_k \quad (18) \quad a)$$

avec

$$\rho = \sum_k \rho_k \quad (18) \quad b)$$

Le transfert du constituant k est décrit par le vecteur densité de courant de masse $\vec{J}_k$ tel que :

$$\vec{J}_k = \rho_k \vec{v}_k \quad (19)$$

Nous introduisons les densités de courant $\vec{j}_k$ définies par la relation A(2), soit :

$$\vec{J}_k = \vec{j}_k + \rho_k \vec{v} \quad (20)$$

d'où, en comparant (19) et (20) :

$$\vec{j}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}) \quad (21)$$

Le vecteur $\vec{j}_k$ définit la densité du courant de diffusion des constituants k . Cette densité de courant ne fait intervenir que la vitesse relative $\vec{v}_k - \vec{v}$ du constituant k par rapport au milieu dont la vitesse locale d'ensemble est $\vec{v}$.

On notera que, compte-tenu de (18 a et b) :

$$\sum_k \vec{j}_k = \sum_k \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}) = \vec{0}$$

relation qui implique que pour N constituants, il n'y a que $N - 1$ vecteurs $\vec{j}_k$ indépendants.

Le bilan massique pour le constituant k se traduit par l'équation locale A(3) :

$$\rho \frac{dx_k}{dt} = \sigma_k - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k \quad (22)$$

où $\vec{j}_k$ est la densité de courant de diffusion définie précédemment.

Le terme de «source» σ_k correspond à la création où à la disparition du constituant k du fait des éventuelles réactions chimiques qui se produisent dans le milieu. σ_k représente la masse «produite» (algébriquement) du constituant k , ceci par unité de volume et par unité de temps.

On peut ainsi relier les σ_k aux degrés d'avancement des réactions chimiques pour lesquelles le constituant k est concerné.

Supposons d'abord que le milieu soit le siège d'une seule réaction chimique dont le degré d'avancement (rapporté à l'unité de volume) est $\xi(t)$ à l'instant t . La production algébrique de masse par unité de volume et de temps du constituant k , de masse molaire M_k est ainsi :

$$\sigma_k = \alpha_k M_k \frac{d\xi}{dt} = \beta_k \frac{d\xi}{dt} \quad \text{avec } \beta_k = \alpha_k M_k \quad (23)$$

où α_k est le coefficient stoechiométrique relatif à k , compté positivement pour les corps produits effectivement et négativement pour ceux qui disparaissent.

La conservation de la masse totale exige d'ailleurs que :

$$\sum_k \sigma_k = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_k \alpha_k M_k = 0$$

Dans le cas de plusieurs réactions chimiques simultanées, on écrira :

$$\sigma_k = \sum_r \beta_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (24)$$

l'indice r repérant la réaction considérée.

b) Bilan volumique

La variable considérée est $x = \frac{1}{\rho}$ (volume massique).

L'équation locale exprimant le bilan s'écrit en utilisant (A.1) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \frac{1}{\rho} \right) = \sigma_v - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_v$$

soit

$$\sigma_v = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_v \quad (25)$$

Le vecteur $\vec{J}_v$ est simplement égal au vecteur vitesse $\vec{v}$ de sorte que :

$$\vec{j}_v = \vec{J}_v - \rho \frac{1}{\rho} \vec{v} = \vec{0} \quad (26)$$

résultat quasi évident qui montre que la variation du volume V est décrite uniquement par le vecteur vitesse $\vec{v}$.

On en déduit :

$$\sigma_v = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_v = \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \quad (27)$$

L'équation bilan sous la forme (A.3) s'écrit ici :

$$\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) = \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$$

soit :

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \quad (28)$$

Cette dernière relation exprime que la variation relative par unité de temps de la masse volumique ρ est égale, comme il se doit, à l'opposé de la variation relative de volume par unité de temps, soit $-\vec{\nabla} \cdot \vec{v}$

c) Bilan d'énergie interne

La variable massique est ici $x = u$, énergie interne massique du milieu.

L'équation traduisant le bilan s'écrit :

$$\rho \frac{du}{dt} = \sigma_u - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u \quad (29)$$

avec

$$\vec{J}_u = \vec{j}_u + \rho u \vec{v}$$

où $\vec{J}_u$ est la densité de courant d'énergie interne.

Nous reviendrons plus loin sur le contenu physique de $\vec{J}_u$ (§7).

La source σ_u indique que l'énergie interne n'est pas une grandeur conservative, résultat naturel puisque l'énergie interne n'est qu'une part de l'énergie totale. Nous allons relier σ_u aux forces agissant sur le système.

Désignons par $\vec{f}_k$ la force massique agissant sur le constituant k .

La puissance volumique des forces $\vec{f}_k$ vaut :

$$\mathcal{P}_1 = \sum_k \rho_k \vec{f}_k \cdot \vec{v}_k$$

avec

$$\rho_k \vec{v}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}) + \rho_k \vec{v} = \vec{j}_k + \rho_k \vec{v}$$

d'où

$$\mathcal{P}_1 = \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k + \left(\sum_k \rho_k \vec{f}_k \right) \cdot \vec{v}$$

La somme $\sum_k \rho_k \vec{f}_k$ représente la force volumique $\vec{f}_v$ de sorte que :

$$\mathcal{P}_1 = \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k + \vec{f}_v \cdot \vec{v}$$

Il faut également tenir compte des forces de pression dont la puissance volumique vaut* :

$$\mathcal{P}_2 = -p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} p \cdot \vec{v}$$

Le terme $-p \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$ correspond au travail de dilatation (par unité de volume et de temps).

On obtient ainsi pour la puissance volumique totale :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 = \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k + \vec{f}_v \cdot \vec{v} - p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} p \cdot \vec{v} \\ &= \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k - p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + (\vec{f}_v - \vec{\nabla} p) \cdot \vec{v} \end{aligned}$$

Pour le fluide supposé non visqueux, l'équation d'EULER s'écrit :

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f}_v - \vec{\nabla} p$$

d'où il résulte que :

$$\mathcal{P} = \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k - p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right)$$

$\frac{1}{2} v^2$ est la densité massique d'énergie cinétique macroscopique.

* On a en effet :

$$\iint p \vec{\nabla} \cdot \vec{dS} = \iiint -\vec{\nabla} \cdot (p \vec{v}) d\tau = \iiint -p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} d\tau + \iiint -\vec{\nabla} p \cdot \vec{v} d\tau$$

La relation (A.3) indique que $\rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \vec{v}^2 \right)$ représente la variation volumique par unité de temps de l'énergie cinétique macroscopique. La partie $\sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k - p \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$ de la puissance $\mathcal{P}$ s'identifie à la source σ_u d'énergie interne, soit :

$$\sigma_u = \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k - p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \quad (30)$$

On retrouve assez naturellement l'habituel terme correspondant au travail de dilatation. On notera la contribution des courants de diffusion, le mouvement d'ensemble contribuant, lui, à l'énergie cinétique macroscopique. (voir [10] page 111).

5. LE BILAN ENTROPIQUE

Le bilan entropique est fondé sur la relation locale de GIBBS (16) soit :

$$\frac{ds}{dt} = \sum_i Z_i \frac{dx_i}{dt} \quad (16)$$

chaque variable massique x_i obéissant à une équation de bilan de la forme (17) :

$$\rho \frac{dx_i}{dt} = \sigma_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i \quad (17)$$

d'où :

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sum_i (Z_i \sigma_i - Z_i \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i) \quad (31)$$

Compte-tenu de :

$$\vec{\nabla} \cdot (Z_i \vec{j}_i) = \vec{\nabla} Z_i \cdot \vec{j}_i + Z_i \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i$$

(31) s'écrit :

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sum_i (Z_i \sigma_i + \vec{\nabla} Z_i \cdot \vec{j}_i) - \vec{\nabla} \cdot (\sum_i Z_i \vec{j}_i) \quad (32)$$

La relation (32), écriture élaborée de celle de GIBBS, est de la forme générale (A.3) exprimant un bilan, soit :

$$\rho \frac{ds}{dt} = \sigma_s - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s \quad (33)$$

avec

$$\vec{j}_s = \sum_i Z_i \vec{j}_i \quad \text{a)}$$

$$\sigma_s = \sum_i (Z_i \sigma_i + \vec{\nabla} Z_i \cdot \vec{j}_i) \quad \text{b)}$$

• $\vec{j}_s$ définit la densité de courant entropique débarrassée de la partie convective $\rho s \vec{v}$. La relation (34.a) apparaît comme la traduction directe, en termes de densités de courant, de l'expression (14) de l'entropie: $S = \sum_i Z_i X_i$.

• σ_s , terme de source, décrit la production volumique locale d'entropie par unité de temps du fait des processus irréversibles dont le milieu est le siège. Le second Principe exige que $\sigma_s \geq 0$. Nous allons procéder à un examen détaillé du contenu de l'expression (34 b) de σ_s mais on peut déjà noter sur cette expression les deux volets de l'irréversibilité indiqués au § I :

- la non uniformité spatiale du système traduite en particulier par les termes $\vec{\nabla} Z_i \cdot \vec{j}_i$ (mais aussi dans certains termes de source $Z_i \sigma_i$)
- l'irréversibilité réactionnelle correspondant aux termes $Z_k \sigma_k$ du bilan des masses.

Remarque : la partition exprimée par (34, a, b) n'est, en fait, pas unique. Mais le choix fait est physiquement acceptable. Il permet, en particulier, de retrouver dans σ_s les termes de création d'entropie liés aux causes d'irréversibilités analysées au § I.

6. LE FLUX DE CHALEUR

Explicitons les Z_i et les $\vec{j}_i$ dans l'expression de la densité de courant d'entropie $\vec{j}_s$.

On a ainsi :

$$\vec{j}_s = \frac{1}{T} \vec{j}_u - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k \vec{j}_k \quad (35)$$

(compte-tenu de $Z_i = \frac{1}{T}, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_k}{T}$ et $\vec{j}_v = \vec{0}$)

d'où l'expression de $\vec{j}_u$:

$$\vec{j}_u = T \vec{j}_s + \sum_k \mu_k \vec{j}_k \quad (36)$$

Cette dernière relation exprime que le flux (non convectif) d'énergie interne est lié d'une part au flux entropique (non convectif) et d'autre part aux flux de diffusion.

Le flux de chaleur correspond au flux d'énergie interne non lié à un transport (convectif ou non) de matière. Dans ces conditions, nous sommes amenés à relier la densité de courant de chaleur $\vec{j}_Q$ à la densité de courant d'entropie $\vec{j}_s$ par la relation :

$$\vec{j}_Q = T \vec{j}_s \quad (37)$$

de sorte que :

$$\vec{j}_u = \vec{j}_Q + \sum_k \mu_k \vec{j}_k \quad (38)$$

en accord avec l'idée que le flux de chaleur participe au flux d'énergie interne sans transport de matière.

La relation (37) fait intervenir les seules grandeurs purement thermodynamiques que sont la chaleur, la température et l'entropie.

En l'absence de courants de diffusion ($\vec{j}_k = \vec{0}$), la relation (38) s'écrit simplement :

$$\vec{j}_Q = \vec{j}_u \quad (39)$$

le flux d'énergie se réduisant simplement dans ce cas au flux thermique.

Un tel point de vue reposant sur la définition (37) nous paraît cohérent*. Mais la littérature révèle à ce sujet un manque d'unanimité. Certains auteurs adoptent la relation (39) pour définir le flux thermique dans le cas le plus général ($\vec{j}_k \neq \vec{0}$).

En l'absence de courants de diffusion, il y a identité des deux points de vue.

* Voir à ce sujet les appendices B et C.

La définition (37) est celle adoptée par exemple par BOCCARA [6] et par NAPOLITANO [11]. Nous l'avons présentée dans l'article déjà cité de 1974 [1].

Cette définition préserve le caractère purement thermodynamique de la chaleur. Napolitano écrit explicitement :

«La chaleur est donc, par définition, la densité de flux d'énergie interne associée à la densité de flux d'entropie mesurée dans le repère naturel**» (loc. cit.).

Dans ces conditions, si la frontière du système est à une même température T , l'échange entropique δS_e lié à l'échange thermique δQ entre les instants t et $t + dt$ vaut :

$$\delta S_e = \left[\iint \vec{j}_s \cdot d\vec{S} \right] dt = \left[\iint \frac{1}{T} \vec{j}_Q \cdot d\vec{S} \right] dt$$

soit :

$$\delta S_e = \frac{1}{T} \left[\iint \vec{j}_Q \cdot d\vec{S} \right] dt = \frac{\delta Q}{T}.$$

7. LA SOURCE D'ENTROPIE

L'expression de la source d'entropie σ_s et son analyse constituent un point central en thermodynamique.

D'après (34. b) :

$$\sigma_s = \sum_i (Z_i \sigma_i + \vec{\nabla} Z_i \cdot \vec{j}_i)$$

avec :

$$Z_u = \frac{1}{T}, \quad \sigma_u = \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k - p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \quad (\text{voir (30)}) \quad , \vec{j}_u =$$

$$Z_v = \frac{p}{T}, \quad \sigma_v = \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \quad (\text{voir (27)}) \quad , \vec{j}_v = \vec{0}$$

$$Z_k = -\frac{\mu_k}{T}, \quad \sigma_k = \sum_r \beta_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (\text{voir (24)}) \quad , \vec{j}_k =$$

** C'est-à-dire le repère local de vitesse $\vec{v}$

On obtient ainsi :

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \left(\sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k - p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right) + \frac{p}{T} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) - \frac{1}{T} \sum_{k,r} \mu_k \beta_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} \\ + \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{j}_u - \sum_k \vec{\nabla} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \cdot \vec{j}_k$$

soit :

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_k \vec{j}_k \cdot \vec{f}_k - \frac{1}{T} \sum_{k,r} \mu_k \beta_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} + \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \left(\vec{j}_u - \sum_k \mu_k \vec{j}_k \right) - \frac{1}{T} \sum_k \vec{\nabla} \mu_k \cdot \vec{j}_k$$

ou encore :

$$\sigma_s = \frac{1}{T} \sum_k (\vec{f}_k - \vec{\nabla} \mu_k) \cdot \vec{j}_k + \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot (T \vec{j}_s) - \frac{1}{T} \sum_{k,r} \mu_k \beta_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (39)$$

Cette dernière expression fait apparaître trois termes de source d'entropie (dans le cadre restreint où nous nous sommes placés et qui exclut, en particulier, la viscosité).

- Le terme $\sigma_{1s} = \frac{1}{T} \sum_k (\vec{f}_k - \vec{\nabla} \mu_k) \cdot \vec{j}_k$ correspond à la diffusion, liée elle-même à la non uniformité spatiale des concentrations (donc aussi des potentiels chimiques).

En l'absence de forces $\vec{f}_k$, on a plus simplement :

$$\sigma_{1s} = - \frac{1}{T} \sum_k \vec{\nabla} \mu_k \cdot \vec{j}_k$$

Considérons, par exemple, le cas d'un milieu idéal tel que :

$$\mu_k = \mu_{ok}(T) + rT \ln C_k$$

où C_k est la concentration molaire du constituant k .

En l'absence de gradient de température :

$$\sigma_{1s} = -r \sum_k \frac{\vec{\nabla} C_k}{C_k} \cdot \vec{j}_k$$

et si l'on suppose satisfaite la loi de FICK :

$$\vec{j}_k = -D_k \vec{\nabla} C_k$$

(D_k : coefficient de diffusion du constituant k).

La source d'entropie due à la diffusion a pour expression :

$$\sigma_{1s} = r \sum_k D_k \frac{(\vec{\nabla} C_k)^2}{C_k} \geq 0.$$

En principe, les coefficients de diffusion D_k sont tous positifs ce qui assure l'inégalité $\sigma_{1s} \geq 0$ imposée par la thermodynamique. Mais il peut exister des situations particulières pour lesquelles certains des coefficients D_k sont négatifs (par exemple dans la zone de démixtion de deux liquides non miscibles) sans que cela contredise la condition $\sigma_{1s} \geq 0$.

• Le terme $\sigma_{2s} = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot (T \vec{j}_s) = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{j}_Q$

correspond à la production d'entropie liée au flux de chaleur et au gradient de température.

Dans le cas, par exemple, où le flux de chaleur est le fait de la seule conduction thermique (absence de diffusion et de réactions chimiques) et en supposant applicable la loi de FOURIER :

$$\vec{j}_Q = -K \vec{\nabla} T \quad (K : \text{coefficient de conductibilité thermique})$$

on trouve :

$$\sigma_{2s} = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot (-K \vec{\nabla} T)$$

soit :

$$\sigma_{2s} = \frac{K}{T^2} (\vec{\nabla} T)^2 \geq 0$$

ce qui implique $K > 0$. Cette expression donne la production d'entropie par unité de volume et par unité de temps due à la conduction de la chaleur, phénomène essentiellement irréversible.

• Le terme $\sigma_{3s} = -\frac{1}{T} \sum_{k,r} \mu_k \beta_{kr} \frac{d\xi_r}{dt}$ correspond à la production

d'entropie liée à l'évolution chimique du système. On définit l'affinité chimique de la réaction r par [2] :

$$A_r = -\sum_k \mu_k \beta_{kr} \quad (40)$$

d'où :

$$\sigma_{3s} = \frac{1}{T} \sum_r A_r \frac{d\xi_r}{dt} \geq 0 \quad (41)$$

Pour une réaction unique :

$$\sigma_{3s} = \frac{1}{T} A \frac{d\xi}{dt} \geq 0 \quad (42)$$

La condition d'évolution chimique du système est régie par l'inégalité (41). Dans le cas de r réactions simultanées, la condition (41) n'implique pas nécessairement que pour chacune des réactions on ait $A_r \frac{d\xi_r}{dt} > 0$ comme pour une réaction unique.

Il existe des cas, en particulier dans les processus biologiques, pour lesquels certaines des réactions considérées peuvent contribuer à diminuer l'entropie. Seul le bilan total exige une création d'entropie.

8. EN GUISE DE CONCLUSION

L'étude qui précède souligne le rôle central naturellement joué par le trio : chaleur, température, entropie, grandeurs spécifiquement thermodynamiques.

L'irréversibilité a pour effet de créer de l'entropie laquelle ne peut circuler (en dehors du transport convectif lié au mouvement global de la matière) que par le biais d'un transfert thermique ($\vec{j}_s = \vec{J}_Q/T$), ce transfert alimentant d'ailleurs lui même pour partie la source d'entropie (terme $\vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot (T \vec{j}_s)$).

Si l'entropie était une grandeur conservative (termes de source nuls), cela rendrait son transport impossible (autrement que par voie convective) donc aussi tout transport d'énergie sous forme de chaleur : sans source, l'entropie serait comme «gelée» dans la matière...

La Thermodynamique ne serait-elle pas, en premier lieu, la science de la chaleur, comme le pensaient naïvement les fondateurs ? Ce retour aux sources la situe, par définition même, au cœur de l'irréversibilité.

APPENDICE A

Chaque grandeur massique x_i obéit à l'équation locale suivante :

$$\frac{\partial (\rho x_i)}{\partial t} = \sigma_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i \quad (A 1)$$

qui traduit le bilan de X_i .

- $\vec{J}_i$ (vecteur densité de courant) décrit les transferts.
- σ_i est le terme de source (nul pour une grandeur conservative) qui exprime la production volumique par unité de temps de X_i .

Nous posons :

$$\vec{J}_i = \vec{j}_i + \rho x_i \vec{v} \quad (\text{A } 2)$$

Le terme $\rho x_i \vec{v}$ correspond au transport de X_i par convection du fait du mouvement global de la matière localement à la vitesse d'ensemble $\vec{v}$; $\vec{j}_i$ décrit le transport non convectif.

En remplaçant dans (A 1) $\vec{J}_i$ par son expression (A 2), on obtient :

$$\frac{\partial (\rho x_i)}{\partial t} = \sigma_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i - x_i \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) - \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) x_i$$

soit :

$$\rho \left[\frac{\partial x_i}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) x_i \right] = \sigma_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i - x_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) \right]$$

La conservation de la masse implique :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0$$

d'où l'équation bilan :

$$\rho \frac{dx_i}{dt} = \sigma_i - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i \quad (\text{A } 3)$$

où $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}$ est la dérivée particulaire (ou dérivée convective).

Dans le cas particulier où $\vec{j}_i = \vec{0}$, c'est-à-dire tel que le transport est purement convectif :

$$\rho \frac{dx_i}{dt} = \sigma_i = \frac{\partial}{\partial t} (\rho x_i) - \vec{\nabla} \cdot (\rho x_i \vec{v})$$

de sorte que la quantité $\rho \frac{dx_i}{dt}$ représente simplement dans ce cas la production volumique par unité de temps de la grandeur X_i (donc abstraction faite de son transport convectif). Si, en outre, X_i est conservative ($\sigma_i = 0$) :

$$\frac{dx_i}{dt} = 0$$

APPENDICE B

Nous considérons un système en évolution chimique à pression p supposée constante égale à la pression du milieu extérieur. Nous supposons également le système en équilibre thermique à la température T du milieu extérieur. Le système peut également échanger des particules avec le milieu extérieur par diffusion ; le potentiel chimique de chaque constituant est supposé être le même dans le milieu extérieur et dans le système.*

En résumé :

$$p = p_{\text{ext}} \quad \mu_k = \mu_{k \text{ ext}} \quad T = T_{\text{ext}}$$

Dans ces conditions où l'on néglige les gradients de pression, de température et des potentiels chimiques, la seule irréversibilité prise en compte provient de la réaction chimique et nous supposons en fait les échanges de travail, de chaleur et de matière réversibles ce qui n'est évidemment qu'une approximation si l'on veut que ces échanges existent réellement.

En outre, les forces $\vec{f}_k$ sont supposés nulles.

Dans ces conditions, pour une transformation élémentaire :

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta \Phi \quad (\text{B } 1)$$

avec : $\delta W = - p dV$

Le terme $\delta \Phi$ correspond à l'énergie interne transférée au système par l'échange de matière. D'après (3) cette contribution est :

$$\delta \Phi = - \delta U'_e = - \left[\sum_k \mu_{k \text{ ext}} dm'_{ke} \right]$$

ou $\delta U'_e$ est la variation correspondante d'énergie interne du milieu extérieur due uniquement au transfert de matière et ou les dm'_{ke} sont les variations des masses des constituants pour le milieu extérieur dues à ce transfert.

Si $dm_{ke} = - dm'_{ke}$ désigne la variation correspondante de masse du constituant k dans le système :

$$\delta \Phi = \sum_k \mu_{k \text{ ext}} dm_{ke} = \sum_k \mu_k dm_{ke}$$

Au total :

$$dU = - p dV + \delta Q + \sum_k \mu_k dm_{ke} \quad (\text{B } 2)$$

* On notera le caractère quelque peu fictif de cette condition destinée à assurer la réversibilité du transfert de matière

Remarque : on retrouve (B 2) à partir des expressions :

$$\vec{j}_u = \vec{j}_Q + \sum_k \mu_k \vec{j}_k \Rightarrow \delta U_e = \delta Q + \sum_k \mu_k dm_{ke}$$

$$\sigma_u = -p \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \Rightarrow \delta U_i = -p dV$$

$$\text{avec } dU = \delta U_e + \delta U_i$$

La relation générale (8) de GIBBS s'écrit :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dm_k \quad (\text{B } 3)$$

avec

$$dm_k = dm_{ke} + dm_{ki}$$

En reportant (B 2) dans (B 3), on obtient :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dm_{ki} \quad (\text{B } 4)$$

comparable à (8)

Cette dernière relation met bien en évidence le terme d'échange $\frac{\delta Q}{T}$ et le terme de création $-\frac{1}{T} \sum_k \mu_k dm_{ki}$ correspondant à l'évolution chimique (irréversible) du système.

En l'absence de réactions chimiques, le bilan entropique se réduit simplement à :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{B } 5)$$

avec une évolution réversible.

Ces résultats sont en accord avec :

$$\vec{j}_s = \vec{j}_Q/T \Rightarrow \delta S_e = \delta Q/T \text{ (échange)}$$

$$\sigma_s = A \frac{d\xi}{dt} \Rightarrow \delta S_i = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k dm_{ki} \text{ (création)}$$

Au contraire, la définition $\vec{j}_Q = \vec{j}_u$ ne conduit pas au résultat (B 4).

APPENDICE C

Il est intéressant d'utiliser la relation (B 5) pour donner une signification statistique à la chaleur et au travail. Nous nous plaçons donc dans les conditions définies dans l'appendice B en l'absence de réactions chimiques. L'évolution du système est réversible. Le bilan entropique du système est donné par (B 5) soit :

$$dS = \delta Q / T$$

Chaque état microscopique du système, noté l , est caractérisé par le couple (E_l, N_l) où E_l est l'énergie de cet état et N_l le nombre de particules occupant l'état.

Dans le cas considéré où le système est en équilibre avec un réservoir d'énergie et de particules (milieu extérieur) à la température T , la probabilité P_l de l'état l est donnée par la distribution «grand canonique» (voir [12] page 560) soit :

$$P_l = \frac{1}{ZG} \exp - (E_l - \mu N_l) / kT \quad (C 1)$$

avec

$$ZG = \sum_l \exp - (E_l - \mu N_l) / kT$$

où k est la constante de Boltzmann et $\mu = \mu_{\text{ext}}$ le potentiel chimique de chaque particule aussi bien dans le système que dans le milieu extérieur réservoir qui impose la valeur du potentiel chimique.

L'expression (C 1) satisfait naturellement à la relation nécessaire $\sum_l P_l = 1$. On note que les probabilités P_l sont fonction à la fois de E_l et de N_l .

L'entropie du système est donnée par la relation générale :

$$S = -k \sum_l P_l \ln P_l \quad (C 2)$$

d'où pour une transformation élémentaire :

$$\begin{aligned} dS &= -k \left(\sum_l dP_l + \sum_l \ln P_l dP_l \right) \\ &= -k \sum_l \ln P_l dP_l \end{aligned}$$

soit en utilisant (C 1) :

$$dS = \frac{1}{T} \sum_l (E_l - \mu N_l) dP_l$$

d'où l'on déduit :

$$\delta Q = T dS = \sum_l (E_l - \mu N_l) dP_l \quad (C 3)$$

relation à rapprocher de (38)

Négligeant les fluctuations (approximation thermodynamique), l'énergie interne se réduit à l'énergie moyenne soit :

$$U = \sum_l P_l E_l$$

$$d'où : \quad dU = \sum_l (P_l dE_l + E_l dP_l) \quad (C 4)$$

Par ailleurs, la conservation de l'énergie donne :

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta \Phi \quad (C 5)$$

$$\text{avec} \quad \delta \Phi = \mu dN = \mu d \left[\sum_l P_l N_l \right] \quad (C 6)$$

où, toujours dans la même approximation :

$$N = \sum_l P_l N_l \text{ est le nombre total de particules.}$$

Compte-tenu de (C 3) et de (C 6), la relation (C 5) s'écrit :

$$\sum_l (P_l dE_l + E_l dP_l) = \delta W + \sum_l (E_l - \mu N_l) dP_l + \sum_l \mu d(P_l N_l)$$

d'où l'on tire l'expression du travail δW soit :

$$\delta W = \sum_l P_l (dE_l - \mu dN_l) \quad (C 7)$$

Les relations (C 3) et (C 7) donnant les expressions respectivement de δQ et δW sont intéressantes à considérer.

Supposons, par exemple, une situation de transfert d'énergie telle que les états microscopiques ne soient pas modifiés, E_l et N_l restent constants dans ces conditions.

On a alors, d'après (C 7) :

$$\delta W = 0$$

et (C 3) :

$$\delta Q = \sum_l (E_l - \mu N_l) dP_l$$

D'après (C 1) la variation dP_l associée dans ces conditions nécessairement une variation de la température. Le transfert thermique

apparaît comme lié à une variation des probabilités des états microscopiques sans modifications de ces états eux-mêmes. Cette interprétation correspond toutefois, soulignons-le, au cas très particulier d'une transformation réversible sans apport de travail ($\delta W = 0$). Les relations (C 3) et (C 7) supposent, elles, seulement la réversibilité. Dans le cas général d'une transformation quelconque la distinction statistique entre travail et chaleur ne peut-être ramenée à une analyse aussi simple.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. GIÉ - Chaleur et flux entropique - B.U.P. n°566 p. 1045.
- [2] H. GIÉ - L'affinité chimique - B.U.P. n°508 p. 1.
- [3] H. GIÉ - L'affinité électrochimique - B.U.P. n°595 p. 1215.
- [4] S.R. de GROOT et P. MAZUR - Non equilibrium thermodynamics Amsterdam 1963.
- [5] CALLEN - Thermodynamics (Chap. 17) John Wiley & Sons.
- [6] N. BOCCARA - Les Principes de la thermodynamique classique PUF Collection Sup.
- [7] I. PRIGOGINE - Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles Monographies Dunod.
- [8] A. MUNSTER - Thermodynamique des processus irréversibles INSTN PUF 1966.
- [9] G. BRUHAT A. KASTLER, P. CHANU - Thermodynamique Masson.
- [10] H.GIÉ, J.-P. SARMANT - Mécanique 2 p. 111 Tec et Doc.
- [11] NAPOLITANO - Thermodynamique des systèmes composites en équilibre ou hors d'équilibre. Gauthier - Villard 1971.
- [12] DIU, GUTHMANN, LEDERER, ROULET - Physique statistique Hermann 1989.