LES DEUX PREMIERS PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE SOUS FORME DE BILAN

J.Ph. Perez, G. Massas et G. Zanchi

Université Paul Sabatier, Toulouse

Résumé

Les deux premiers principes de la thermodynamique sont présentés sous forme de bilan d'une grandeur extensive : l'énergie totale $\mathcal{E}$ conservative dans le premier, et l'entropie S non conservative dans le deuxième. On distingue les états *stationnaires* des états d'*équilibre* pour lesquels la production d'entropie est en outre nulle. Dans ce contexte, on introduit naturellement des évolutions limites, qualifiées de réversibles; le concept de processus quasistatique semble alors superflu.

I. Introduction

Dans l'enseignement de la thermodynamique, parmi les points faisant l'objet de discussions, figurent la présentation des principes et l'introduction du concept de processus quasistatique. Il existe plusieurs façons d'énoncer ces principes. Nous proposons ici celles, plus récentes et nous semble-t-il plus intéressantes, qui s'appuient sur l'écriture du bilan d'une grandeur extensive : l'énergie totale dans le premier principe et l'entropie dans le deuxième^[1,2,3].

Conformément aux suggestions des programmes d'enseignement, l'écriture en termes de bilan a pu être expérimentée dans l'étude de la diffusion pour exprimer la variation de la densité de particules dans le système considéré. Cette méthode se montre très instructive en électromagnétisme également, dans l'étude de l'énergie ainsi que dans celle des circuits électriques^[4].

Pour la simplicité, nous n'envisageons que des systèmes fermés, c'est-à-dire des systèmes qui n'échangent pas de matière avec l'extérieur, le cas des systèmes ouverts pouvant se ramener à celui des systèmes fermés, comme en mécanique^[5].

Concernant le deuxième point de discussion, certains auteurs d'ouvrages d'enseignement introduisent, en dehors des transformations *réversibles*, des transformations, moins contraignantes que les premières, qualifiées de *quasistatiques*. Comme le bilan entropique relatif à ces transformations ne donne en dernière analyse qu'une inégalité difficilement exploitable, l'intérêt réel de ces processus nous semble purement formel.

Dans un document pédagogique très intéressant, G. Chardin^[6] a résumé les points de vue de plusieurs auteurs : Adkins^[7], Zemansky^[8], Callen^[9], Reif^[10], etc. Cependant, les ouvrages de Bajan^[11], de Prigogine^[1], de Glansdorff-Prigogine^[2], de De Groot-Mazur^[3] et Bruhat-Kastler^[12] ne sont pas mentionnés. Il ressort de ces dernières contributions qu'une fois les variables d'état introduites (pour un fluide le volume et localement la pression et la température), le concept de processus quasistatique est superflu.

Dans ce contexte, nous proposons, dans le cadre d'un enseignement de thermodynamique du niveau du premier cycle universitaire^[13] et des classes préparatoires aux grandes écoles,

d'abandonner le concept de processus quasistatique. En outre, afin d'enlever toute ambiguïté dans la définition de l'équilibre, il nous paraît préférable de définir l'équilibre thermodynamique une fois le deuxième principe énoncé. La pratique pédagogique montre que ce choix ne présente pas d'inconvénient ; en revanche, il permet d'élargir la portée de la thermodynamique aux systèmes hors d'équilibre.

II. Définition et bilan d'une grandeur extensive. Grandeur conservative

Une grandeur X , associée à un système délimité par une surface fermée S , est extensive si on peut l'exprimer sous la forme d'une sommation intégrale telle que :

$$X = \int_V x_v dV,$$

x_v étant la grandeur par unité de volume et V le volume délimité par S . Par exemple, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de gravitation sont des grandeurs extensives puisque :

$$\mathcal{E}_c = \int_V \frac{\rho v^2}{2} dV \quad \mathcal{E}_p = \int_V \left(\frac{-1}{4\pi G} \right) \frac{G^2}{2} dV$$

ρ étant la masse volumique, v la vitesse de l'élément dV , G la constante de gravitation et $\mathcal{G}$ le champ de gravitation.

La variation ΔX , entre deux dates quelconques t_1 et t_2 , résulte de deux contributions : l'une est l'échange X^r qui représente la quantité reçue (algébriquement) par le système à travers la surface S qui le délimite, l'autre est la production X^p qui est la quantité produite (algébriquement) dans le système :

$$\Delta X = X^r + X^p.$$

Par exemple, la variation ΔN du nombre d'habitants d'une région délimitée par une surface fermée est la somme de deux contributions : $\Delta N = N^r + N^p$, où N^r est le nombre d'individus qui pénètrent (algébriquement) à travers la surface et N^p le nombre d'individus "produits" résultant des naissances et des décès.

Une grandeur extensive est conservative si le terme de production est identiquement nul, c'est-à-dire nul en toutes circonstances : $X^p = 0$.

Par exemple, la masse en physique newtonienne et la charge électrique sont des grandeurs conservatives : $M^p = 0$, $q^p = 0$, d'où $\Delta M = M^r$ et $\Delta q = q^r$.

III. Premier principe

"Pour tout système matériel fermé, il existe une grandeur scalaire extensive, fonction des variables d'état, appelée énergie totale $\mathcal{E}$, qui est conservative".

En d'autres termes, la production d'énergie totale, entre deux instants t_1 et t_2 , est nulle, et la variation d'énergie totale du système se réduit à l'énergie reçue à travers la surface qui le délimite :

$$\mathcal{E}^p = 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}^r.$$

Dans le cas des systèmes fermés, l'échange d'énergie totale $\mathcal{E}^r$ présente deux contributions : l'une de nature macroscopique, le travail W des forces apparaissant à la frontière, que l'on

sait exprimer en mécanique, en électricité, etc., l'autre de nature microscopique, Q , appelée la *chaleur*, définie par :

$$Q \equiv \mathcal{E}^r - W.$$

Le bilan énergétique est donc :

$$\Delta \mathcal{E} = W + Q.$$

Contrairement à l'énergie $\mathcal{E}$, W et Q ne sont pas des énergies mais seulement des transferts d'énergie : W et Q dépendent de la transformation considérée entre des états extrêmes fixés.

Entre deux dates voisines t et $t + dt$, le bilan précédent s'écrit :

$$d\mathcal{E} = \delta W + \delta Q$$

où $d\mathcal{E}$ représente la différentielle (totale exacte) de la fonction d'état qu'est l'énergie totale $\mathcal{E}$; δW et δQ ne sont pas des différentielles mais des formes différentielles, d'où la notation δ .

L'énergie totale étant la quantité qui est conservative dans toute évolution d'un système, on définit l'énergie interne U , intrinsèquement associée au système considéré, par :

$$U \equiv \mathcal{E} - (\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,ex}),$$

$\mathcal{E}_c$ étant l'énergie cinétique *macroscopique* et $\mathcal{E}_{p,ex}$ l'énergie potentielle associée aux forces extérieures volumiques qui dérivent d'une énergie potentielle. Le bilan du premier principe s'explique donc comme suit :

$$\Delta(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,ex} + U) = W + Q.$$

Notons que, pour les systèmes macroscopiquement au repos ($\Delta \mathcal{E}_c = 0$) et non soumis à des champs extérieurs ($\Delta \mathcal{E}_{p,ex} = 0$), l'énergie totale $\mathcal{E}$ se réduit à l'énergie interne U . On obtient alors l'expression bien connue du bilan du premier principe :

$$\Delta U = W + Q.$$

Il convient cependant de ne pas confondre $\mathcal{E}$ et U , car, en toute rigueur, seule $\mathcal{E}$ est une grandeur conservative.

On pourrait définir autrement l'énergie interne en retirant à l'énergie totale *toute* l'énergie macroscopique $\mathcal{E}_M = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,ex} + \mathcal{E}_{p,in}$, y compris l'énergie potentielle des forces macroscopiques intérieures^[14]. Le choix que nous faisons ici est conforme à la définition la plus souvent adoptée; il est commode car il n'exige pas que l'on distingue, à l'intérieur du système, deux types d'interaction, celles qualifiées de macroscopiques (déjà répertoriées en mécanique, en électricité, etc.) et les autres.

IV. Deuxième principe

Historiquement, il existe plusieurs énoncés du deuxième principe de la thermodynamique, en général issus du fonctionnement des machines thermiques, ce qui est compréhensible puisqu'ils sont nés de réflexions menées durant l'ère industrielle, entre 1810 et 1860. Citons pour mémoire les contributions décisives de S. Carnot (1824) sur les machines dithermes, de R. Clausius (1850) sur le sens du transfert thermique et enfin de W. Thomson (1852) sur la nature des échanges énergétiques dans une machine monotherme cyclique.

Cependant, comme le deuxième principe dépasse largement le cadre restreint des machines thermiques, nous choisissons la présentation, analogue à celle du premier principe, qui introduit d'emblée une grandeur extensive non conservative, l'entropie notée généralement S ^[7,8,9].

"Pour tout système matériel fermé, il existe une grandeur extensive, fonction des variables d'état, *non* conservative, appelée entropie S , telle que sa variation, entre deux dates successives t_1 et $t_2 > t_1$ s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^p \quad \text{avec} \quad S^r = \int \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad S^p > 0,$$

S^p étant l'entropie créée et T une grandeur *positive*, appelée *température thermodynamique*, définie en chaque point de la surface fermée S qui délimite le système".

Le terme d'échange S^r est directement relié à la chaleur reçue et à la température T dont on peut montrer qu'elle s'identifie à la température absolue qui intervient dans l'équation des gaz parfaits, par exemple à partir de considérations relevant de la thermodynamique statistique. L'intégration porte à la fois sur la durée et sur l'ensemble des points formant la frontière. Notons que ce calcul de l'entropie reçue permet d'éviter de considérer systématiquement l'Univers pour savoir si une transformation est réversible ou non.

Quant au terme de production, il a le même signe que l'intervalle de temps $t_2 - t_1$; c'est donc lui qui détermine physiquement la flèche du temps, permet de qualifier d'irréversibles les phénomènes réels et fournit une interprétation macroscopique du concept d'entropie.

Le cas limite de l'égalité $S^p = 0$ correspond à des transformations limites qualifiées de *réversibles*. Pour ce type de transformations, on a : $\Delta S = S^r$.

Notons que cette présentation permet de retrouver aisément les énoncés de Clausius et Thomson^[12,13] :

Énoncé de Clausius : "La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud".

Énoncé de Thomson : "Un système décrivant un cycle monotherme ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur".

V. Sources d'irréversibilité

Il existe plusieurs sources d'irréversibilité ou de production d'entropie S^p .

La première de ces sources est constituée par l'ensemble des forces de *frottement* visqueux ou solide. Les travaux de ces forces se transforment systématiquement en énergie interne ou en chaleur. Ainsi, dans le modèle de Drude sur la conductivité des métaux, on interprète la loi d'Ohm et donc l'effet Joule par un "frottement visqueux" des porteurs de charges mobiles sur les défauts du réseau cristallin.

La seconde de ces sources est, en l'absence de champ extérieur, la non-uniformité des grandeurs intensives dans le système considéré (densité de particules, pression, température, etc.). Par exemple, si la densité de particules n'est pas uniforme, on observe un flux de diffusion fondamentalement irréversible. De même, si l'on pose une masse sur le piston d'un cylindre vertical contenant un gaz réel, initialement en équilibre mécanique avec l'extérieur, à la pression atmosphérique, le gaz réel est brutalement comprimé; comme la pression cesse d'être uniforme, le gaz entre en turbulence et des tourbillons qui dissipent de l'énergie par frottement apparaissent. Enfin, lorsque deux corps de températures différentes sont mis en contact, un transfert thermique s'effectue du corps chaud vers le corps froid.

VI. États stationnaires et états d'équilibre. Évolutions réversibles

L'état thermodynamique d'un système est *stationnaire* lorsque les paramètres macroscopiques qui définissent son état (température, pression, etc.) n'évoluent pas au cours du temps, malgré une production d'entropie : $S^P > 0$. Cette production d'entropie, généralement associée à un gradient de certaines des variables intensives, est alors compensée par un échange d'entropie.

Par exemple, dans la diffusion de particules, on étudie souvent des états stationnaires irréversibles pour lesquels la densité particulaire est indépendante du temps. Dans la diffusion thermique, on obtient un état stationnaire de transport thermique, de la source chaude vers la source froide, en maintenant les extrémités d'une barre métallique à des températures constantes différentes; la température n'est pas uniforme le long de la barre mais sa valeur en un point ne varie pas au cours du temps. L'entropie du système est aussi constante, car, pour tout élément volumique de la barre, l'échange d'entropie est constamment compensé par la production d'entropie au sein de cet élément.

Un système est en *équilibre thermodynamique* lorsqu'il est stationnaire et que sa production d'entropie est nulle : $S^P = 0$, ce qui implique, en l'absence de champ extérieur, l'*uniformité* de toutes les grandeurs intensives.

Il en résulte qu'une évolution réversible, que l'on caractérise par une production d'entropie nulle, peut être considérée comme une suite d'états d'équilibre thermodynamique :

$$S^P = \int_C \delta S^P = 0 \quad \text{avec} \quad \delta S^P \geq 0 \quad \text{implique} \quad \delta S^P = 0.$$

Il convient de distinguer une suite d'états d'équilibre thermodynamique d'une suite d'états d'équilibre mécanique, formant un processus qualifié parfois de quasistatique au cours duquel l'échange d'énergie sous forme de chaleur peut être présent. Comme, dans ce dernier cas, il peut y avoir production d'entropie, l'inégalité du deuxième principe persiste, d'où le peu d'intérêt de ce type de processus.

Pour une évolution réversible entre deux états d'équilibre voisins, les bilans entropique et énergétique s'écrivent :

$$\delta S^P = dS - \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{soit} \quad \delta Q = T dS.$$

et

$$d(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,ex} + U) = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS.$$

En se plaçant dans le cas fréquent où $(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{p,ex})$ est constant, on a :

$$dS = -\frac{p}{T}dV + \frac{dU}{T}.$$

On en déduit que l'entropie S est une fonction de l'énergie interne U et du volume V : $S = S(U, V)$.

En outre, S étant une fonction d'état, la variation d'entropie au cours d'une évolution irréversible, entre deux états d'équilibre, peut être calculée en utilisant un chemin réversible quelconque, le plus commode, entre ces deux états.

Une analyse plus fine, fondée sur l'interprétation statistique de l'entropie, montre que l'énergie cinétique macroscopique et l'énergie potentielle extérieure ne modifient pas le nombre d'états accessibles du système et donc l'entropie; on a bien $S = S(U, V)$.

Le cas du voisinage de l'équilibre thermodynamique est connu sous le nom de l'hypothèse de l'équilibre local : on a, entre l'entropie massique s , l'énergie interne massique u et le volume massique v , une relation du type : $s = s(u, v)$.

VII. Exemple de bilans énergétique et entropique

Afin d'illustrer l'écriture des principes en termes de bilan, considérons l'exemple bien connu d'une masse d'eau liquide dont la température varie au contact d'une source thermique.

(1) Bilan énergétique

Désignant par $M = 1$ kg la masse d'eau, et par $T_i = 290$ K et $T_f = 363$ K les températures initiale et finale, on a :

$$\Delta U = Q \quad \text{d'où} \quad Q = Mc(T_f - T_i) = 4180 \times 73 = 305,1 \text{ kJ},$$

si l'on suppose la capacité thermique massique constante ($c = 4,180$ kJ/kg) et les variations de volume négligeables.

(2) Bilan entropique

La température de la source étant $T_s = 1000$ K, on a :

$$\Delta S = S^r + S^p \quad \text{avec} \quad S^r = \int \frac{\delta Q}{T_s} = \frac{Q}{T_s} = \frac{Mc(T_f - T_i)}{T_s} = 0,3 \text{ kJ/K}.$$

Pour calculer la variation d'entropie de cette masse au cours de cette transformation irréversible, on imagine un chemin réversible entre les mêmes états extrêmes. Il vient, puisque $\delta Q = McdT$:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int Mc \frac{dT}{T} = Mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = 4180 \times \ln \left(\frac{363}{290} \right) \simeq 0,94 \text{ kJ/K}.$$

On en déduit l'entropie produite :

$$S^p = \Delta S - S^r = 0,64 \text{ kJ/K},$$

et le degré d'irréversibilité à l'aide du rapport $S^p/\Delta S = 67,5$ %.

VIII. Conclusion

Nous avons voulu souligner l'intérêt de présenter les deux premiers principes de la thermodynamique à partir du bilan d'une grandeur extensive : l'énergie totale conservative dans le premier, et l'entropie non conservative dans le deuxième.

Nous pensons que le mot "quasistatique" peut être abandonné dans un cours de thermodynamique, car nous semble-t-il sans intérêt. Probablement provient-il de l'ambiguïté du concept d'équilibre thermodynamique introduit à partir de références purement mécaniques.

La définition macroscopique de l'équilibre thermodynamique à l'aide du deuxième principe ne constitue pas un obstacle pédagogique. Elle suppose néanmoins que les deux principes soient énoncés pratiquement l'un à la suite de l'autre, avant les diverses applications classiques, notamment celles sur les gaz.

Finalement, ce point de vue nous rapproche des conditions historiques dans lesquelles les deux principes ont été énoncés. Rappelons que ces principes, avec les mots énergie et entropie, sont nés pratiquement en même temps; Clausius qui avait réactualisé le mot énergie, introduit par Young en 1807, recherchait, pour le concept d'entropie, un mot proche de énergie, qui commence et finisse comme lui, avec au milieu la racine grecque "trope" qui signifie changer de direction.

Remerciements

Les auteurs remercient M. Jean-Marie Mercier avec qui ils ont eu de nombreuses discussions sur l'enseignement de la thermodynamique.

Références

- [1] I. Prigogine, *Thermodynamique des phénomènes irréversibles* (Dunod, 1968), pp. 7-19.
- [2] P. Glandsdorff et I. Prigogine, *Structure, stabilité et fluctuations* (Masson, 1971), pp. 25-29.
- [3] S. R. de Groot et R. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics* (Dover Publications, 1984), pp. 20-30.
- [4] J-Ph. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger *Électromagnétisme (vide et milieux matériels), avec exercices et problèmes résolus* (Masson, 1990), pp. 314-320.
- [5] J-Ph. Pérez, *Mécanique (points matériels, solides, fluides), avec exercices et problèmes résolus* (Masson, 1991), pp. 278-284.
- [6] G. Chardin, *Réversible et quasistatique* (CEN Saclay, Cours de thermodynamique à l'ENS Saint-Cloud, 1990).
- [7] C. J. Adkins, *Equilibrium thermodynamics* (Cambridge University Press, 1983), 3ème édition, pp. 8-10.

[8] M. W. Zemansky, *Heat and thermodynamics* (International Student edition, Mac Graw Hill, 1968), p. 53.

[9] H. B. Callen, *Thermodynamics* (Pergamon Press, 1975), pp. 59-61.

[10] F. Reif, *Statistical and thermal physics* (International Student edition, Mac Graw Hill, 1965), pp. 135, 201.

[11] A. Bajan, *Advanced engineering thermodynamics* (John Wiley, 1988), pp. 10-11.

[12] G. Bruhat et A. Kastler, *Thermodynamique* (Masson, 1962), pp. 37.

[13] J-Ph. Pérez et A.M. Romulus, *Thermodynamique, fondements et applications, avec exercices et problèmes résolus* (Masson, Septembre 1993).

[14] J-M. Mercier, G. Zanchi et J-Ph. Pérez, "Énergie mécanique, énergie interne, énergie totale et premier principe de la thermodynamique," *Bulletin de l'Union des Physiciens* 724, 685 (1990).