

Le second principe de la thermodynamique

par J.-M. VANHAECKE,

Lycée Jean-Bart, 59240 Dunkerque.

Le but de cet article est d'exposer une présentation de la thermodynamique classique, telle qu'elle puisse être appliquée directement aux processus irréversibles, selon les idées de DE DONDER et PRIGOGINE. On abandonne donc la présentation à partir des énoncés classiques du principe de CARNOT.

I. QUELQUES DEFINITIONS ET REMARQUES.

Nous allons tout d'abord donner des définitions qui se doivent d'être très précises, comme on le verra sur des exemples.

1) Système et milieu extérieur.

Le système que l'on étudie est un ensemble de corps délimités dans l'espace par une surface. Cette surface est la « frontière » du système, séparant le système de tout ce qui ne lui appartient pas et qui constitue le milieu extérieur. Si on change la définition du système en modifiant le « frontière », on change aussi le milieu extérieur.

2) Evolution d'un système. Paramètres intensifs et extensifs.

On peut mesurer certaines grandeurs physiques du système à des instants différents. Si elles varient dans le temps, le système est dit en évolution. Dans le cas contraire, on verra que le système est soit en équilibre, soit dans un état de régime stationnaire. Ces grandeurs physiques mesurées sont aussi appelées paramètres. On distingue les paramètres intensifs et les paramètres extensifs :

- paramètres intensifs : Un paramètre est dit intensif si, dans la réunion de deux systèmes identiques, il garde la valeur qu'il avait dans chaque système ;
- paramètres extensifs : Un paramètre est dit extensif si, dans la réunion de deux systèmes, il a pour valeur la somme des valeurs qu'il avait dans chaque système.

3) Système fermé, système ouvert.

Si le système n'échange pas de matière lorsqu'il évolue au cours du temps, le système est dit fermé. Il est dit ouvert dans le cas contraire.

Le second principe de la thermodynamique

par J.-M. VANHAECKE,
Lycée Jean-Bart, 59240 Dunkerque.

Le but de cet article est d'exposer une présentation de la thermodynamique classique, telle qu'elle puisse être appliquée directement aux processus irréversibles, selon les idées de DE DONDER et PRIGOGINE. On abandonne donc la présentation à partir des énoncés classiques du principe de CARNOT.

I. QUELQUES DEFINITIONS ET REMARQUES.

Nous allons tout d'abord donner des définitions qui se doivent d'être très précises, comme on le verra sur des exemples.

1) Système et milieu extérieur.

Le système que l'on étudie est un ensemble de corps délimités dans l'espace par une surface. Cette surface est la « frontière » du système, séparant le système de tout ce qui ne lui appartient pas et qui constitue le milieu extérieur. Si on change la définition du système en modifiant le « frontière », on change aussi le milieu extérieur.

2) Evolution d'un système. Paramètres intensifs et extensifs.

On peut mesurer certaines grandeurs physiques du système à des instants différents. Si elles varient dans le temps, le système est dit en évolution. Dans le cas contraire, on verra que le système est soit en équilibre, soit dans un état de régime stationnaire. Ces grandeurs physiques mesurées sont aussi appelées paramètres. On distingue les paramètres intensifs et les paramètres extensifs :

- paramètres intensifs : Un paramètre est dit intensif si, dans la réunion de deux systèmes identiques, il garde la valeur qu'il avait dans chaque système ;
- paramètres extensifs : Un paramètre est dit extensif si, dans la réunion de deux systèmes, il a pour valeur la somme des valeurs qu'il avait dans chaque système.

3) Système fermé, système ouvert.

Si le système n'échange pas de matière lorsqu'il évolue au cours du temps, le système est dit fermé. Il est dit ouvert dans le cas contraire.

puisqu'en équilibre ; l'équilibre ayant lieu en présence d'un champ extérieur. Ce type de système est en général plus difficile à étudier : en effet, imaginons un fluide dans un état quelconque enfermé dans une enceinte à parois adiabatiques. S'il n'y a pas de champ extérieur, le système va évoluer vers un état où il sera homogène et pendant toute cette évolution il restera isolé. Il n'en est pas de même en présence d'un champ extérieur. Dans l'état d'équilibre en présence du champ que le fluide finira par atteindre, celui-ci n'aura pas la même énergie potentielle de pesanteur que dans l'état initial où la répartition des molécules est quelconque. Il y aura donc eu échange d'énergie donc le système n'était pas isolé pendant la transformation. Cet échange d'énergie se fait par action du champ sur tout le volume du gaz, indépendamment des parois de l'enceinte.

6) Deux types d'échange d'énergie.

Ainsi, il apparaît qu'il existe deux façons d'échanger de l'énergie avec un système : soit par l'intermédiaire des parois, soit dans le volume même du système. Le premier type d'échange fait appel au flux d'une grandeur à travers la frontière du système (flux de chaleur, courant électrique, apport de volume...). On conçoit qu'il soit alors assez facile d'isoler le système, en agissant sur la frontière du système (adiabatique, isolante, rigide...). L'évolution ultérieure du système sera sans influence sur l'énergie du système puisqu'il est isolé.

Le deuxième type d'échange fait appel à des intégrations sur tout le volume du système. Aussi, dès que la répartition à l'intérieur du volume va se modifier, il va y avoir échange d'énergie avec l'extérieur par l'intermédiaire du champ. Un tel système en présence d'un champ sera isolé si les modifications internes au système n'entraînent pas d'échange d'énergie par variation de l'énergie potentielle du système mais de telles transformations sont infiniment improbables ! S'il n'y a pas de modifications internes au système, c'est que celui-ci est en équilibre et il est donc isolé.

7) Etat de régime permanent.

L'état d'un système en équilibre est défini par des paramètres (en nombre suffisant) qui restent constants en fonction du temps. Un système dont les paramètres ne varient pas dans le temps n'est pas obligatoirement en équilibre ; il peut être en état de régime permanent, il y a alors des échanges d'énergie entre le système et l'extérieur, globalement nuls, mais le système n'est pas isolé. Si on isole le système à un instant donné, il va évoluer vers un état différent. Exemple : barreau conducteur de la chaleur entre deux sources de chaleur à des températures différentes.

8) Transformations réversibles.

Le temps est une variable particulière qui intervient dans l'expression mathématique des lois de la physique. Un phénomène physique est réversible si la loi qui lui correspond reste inchangée après changement de t en $-t$. Les phénomènes dissipatifs, liés à la conduction de la chaleur (loi de FOURIER non invariante dans le changement $t/-t$) sont irréversibles. Il en est donc ainsi de pratiquement toutes les transformations réelles.

9) Transformation quasi statique.

C'est une transformation constituée d'une suite continue d'états d'équilibres. Une transformation réversible est nécessairement quasi statique. De plus, on doit pouvoir changer le sens d'une transformation réversible, en agissant infiniment peu sur le système pour conserver cette symétrie $t/-t$. On dit alors souvent qu'une transformation réversible est telle qu'on puisse en inverser le sens par une modification infiniment petite des paramètres du système.

Donnons deux exemples de transformations quasi statiques mais non réversibles :

— Un système S est en contact avec une source de chaleur par l'intermédiaire d'un très mauvais conducteur de la chaleur. La chaleur « s'écoule » très lentement de la source vers le système qui, à tout instant, se trouve pratiquement à une température uniforme. Il est donc à tout instant dans un état d'équilibre. On peut le vérifier ainsi (cf. n° 5) : si on isole le système (suppression de l'échange de chaleur), le système n'évolue pas. La transformation du système est donc bien quasi statique, elle n'est évidemment pas réversible : en augmentant très peu la température du système, la source n'en recevra pas de chaleur. On peut remarquer que l'irréversibilité a lieu dans l'échange à travers la frontière du système. Le système pourrait très bien évoluer de façon réversible (mise en contacts successifs avec une infinité de sources à des températures infiniment voisines) et ce n'est pas en observant le système *seul* qu'on s'aperçoit si la transformation est réversible ou non. Pour savoir si une transformation est réversible, il faut observer *le système ET le milieu extérieur*.

— Le deuxième exemple est le phénomène d'hystérésis. On peut aimanter un matériau par un champ magnétique en opérant suffisamment lentement pour qu'à chaque instant, tous les paramètres du système soient bien définis et varient de façon continue. A-t-on une suite d'états d'équilibres ? Comme précédemment, isolons le système à un instant donné. Isoler veut dire supprimer les échanges d'énergie, on arrête donc de faire varier le champ extérieur *mais on ne le supprime pas*. Il y a alors équilibre *en présence* du champ extérieur. On a donc bien une transforma-

tion quasi statique. Est-elle réversible ? Il est facile de répondre en observant le cycle d'hystérésis. Partant d'une aimantation nulle pour un champ nul, on peut décrire de façon quasi statique la courbe de première aimantation puis diminuer le champ très lentement jusqu'à zéro. On obtient une aimantation rémanente, qui dépend de la valeur maximum du champ que l'on a imposée. Il y a une mémoire du matériau, le passé est fixé dans le matériau et il n'y a plus de symétrie $t/-t$. Donc, la transformation n'est pas réversible.

Pourquoi ne peut-on pas imaginer ici une transformation réversible de la même manière qu'au premier exemple ? L'échange d'énergie au cours de la transformation se faisait par les frontières et c'est au niveau de celles-ci que se produit le phénomène irréversible (transfert de chaleur dans la paroi mauvaise conductrice). Ici, l'échange d'énergie est d'un autre type : c'est dans tout le volume en même temps qu'il y a de l'énergie apportée car le champ existe partout et pas seulement sur la frontière. L'irréversibilité a lieu ici dans tout le volume à cause du champ. On pourrait la qualifier d'irréversibilité « interne ».

II. LE SECOND PRINCIPE.

A) Enoncé.

Pour tout système, fermé ou ouvert, en équilibre ou non, il existe une fonction d'état appelée entropie et notée S qui possède les propriétés suivantes :

- C'est une grandeur extensive.
- L'entropie ne dépendant que de l'état du système, la variation de cette fonction entre deux états quelconques, d'équilibres ou non, ne dépend que de ces états et non de la transformation. Cette variation est composée de deux termes, l'un dû aux échanges avec l'extérieur (échanges d'énergie et de matière), et l'autre dû aux modifications intérieures du système. Pour une transformation entre deux états quelconques infiniment proches, on écrira :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S.$$

Le terme $\delta_e S$ dû aux échanges avec l'extérieur n'est pas une différentielle totale. Il en est de même pour $\delta_i S$ qui est dû aux modifications intérieures. On *postule* l'inégalité suivante : $\delta_i S \geq 0$. C'est de cette inégalité que résulte le fait que le second principe est un principe d'évolution. L'inégalité est stricte s'il y a des modifications intérieures irréversibles : transfert de chaleur à l'intérieur du système (pour homogénéiser la température); phénomènes de diffusion ; réactions chimiques ; phénomène d'hystérésis... S'il n'y a pas de modifications internes irréversibles, on a $\delta_i S = 0$. C'est toujours le cas lorsque la transformation du

système est réversible. Ainsi, transformation réversible implique $\delta_i S = 0$, la réciproque étant fautive comme on le verra sur des exemples.

Nous nous restreignons maintenant aux systèmes fermés. Si ce système, fermé, subit une transformation infinitésimale, on

pose : $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_f}$; T_f est la « température » sur la frontière du

système. Elle est supposée ici identique en tout point de la frontière.

T_f est une quantité positive appelée température thermodynamique du système. C'est une fonction croissante de la « température » obtenue par la mesure d'une grandeur thermométrique du système. Dans le cas d'une transformation sans modifications

intérieures irréversibles, on obtient : $dS = \frac{\delta Q}{T_f}$. Cette formule

définissant à la fois l'entropie et la température thermodynamique (variables conjugués), il faut fixer une valeur arbitraire de T pour un point bien défini : on pose $T = 273,16$ Kelvins pour le point triple de l'eau. On montre facilement que la température absolue ou température d'Avogadro introduite à l'aide du gaz parfait est une température thermodynamique.

Lorsque le système est isolé, on obtient $dS = \delta_i S \geq 0$ et l'on énonce ainsi : l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. On dispose donc d'un moyen pour prévoir l'évolution d'un système isolé : l'entropie. Le second principe est un principe d'évolution grâce à la propriété suivante de l'entropie : elle peut être créée ($\delta_i S \geq 0$) mais non détruite. C'est une grandeur extensive non conservative.

B) Echange de chaleur entre deux corps.

On va montrer maintenant sur l'exemple de l'échange de chaleur entre deux corps qu'il faut bien distinguer dans l'irréversibilité d'une transformation, ce qui est dû à l'irréversibilité de l'échange avec l'extérieur et ce qui est dû à l'irréversibilité des changements à l'intérieur du système, ce qu'on a appelé modifications intérieures irréversibles précédemment.

Considérons un système isolé composé de deux systèmes fermés (deux solides) ne pouvant échanger que de la chaleur entre eux. Cet échange sera supposé suffisamment lent. Ainsi, quand est échangée une quantité de chaleur δQ , la température de chaque système ne varie pas sensiblement et reste homogène.

Quand le système 1 échange la quantité de chaleur δQ_1 avec le système 2, sa température reste homogène et égale à T_1 et il

n'y a donc pas de modifications internes irréversibles à l'intérieur de ce système 1. Sa variation d'entropie est donc :

$$dS_1 = \delta_e S_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1} \text{ et on a : } \delta_i S_1 = 0. \text{ Il en est de même pour}$$

le système 2 pour lequel on a :

$$dS_2 = \delta_e S_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2} \quad \text{et} \quad \delta_i S_2 = 0.$$

Le système total étant isolé, on a $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$; utilisant le fait que l'entropie est une grandeur extensive, on obtient :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Or, le système total est isolé, donc : $\delta_e S = 0$ et $dS = \delta_i S \geq 0$. On en déduit que si $T_1 > T_2$ alors $\delta Q_1 < 0$, d'où le sens de l'échange de chaleur.

Il faut remarquer que le transfert de chaleur qui fait que la transformation du système 1 est irréversible n'intervient pas comme cause d'irréversibilité dans le calcul de la variation d'entropie du système 1. En effet, ce transfert de chaleur, s'il est suffisamment lent, n'occasionne pas de modifications internes irréversibles pour le système 1 qui reste toujours infiniment proche d'un état d'équilibre et qui subit donc une transformation quasi statique mais non réversible. L'irréversibilité de la transformation est « localisée » dans la frontière du système à travers laquelle a lieu l'échange de chaleur irréversible. On pourrait qualifier cette irréversibilité d' « externe » (cf. I.9). Il en est de même pour le système 2, mais il en va tout à fait différemment pour le système constitué de la réunion des systèmes 1 et 2. Pour ce dernier système, qui est isolé, le transfert de chaleur entre 1 et 2 est une modification interne irréversible qui tend à égaliser les températures des parties 1 et 2. Ainsi, si les variations d'entropie des deux systèmes 1 et 2 s'ajoutent pour donner celle du système total, la nature de ces variations n'est pas la même puisqu'elle est due à l'échange avec l'extérieur (c'est-à-dire le système 2) ; pour le système 1 (et réciproquement pour le système 2) et à l'irréversibilité interne pour le système total. On peut écrire ceci de la façon suivante :

$$dS = dS_1 + dS_2 \quad \text{mais} \quad \delta_e S \neq \delta_e S_1 + \delta_e S_2 \\ \text{et} \quad \delta_i S \neq \delta_i S_1 + \delta_i S_2.$$

Il importe donc de toujours distinguer entre l'irréversibilité externe (due aux échanges par les frontières) et l'irréversibilité interne. *La variation d'entropie due à l'irréversibilité interne est*

positive par principe, c'est la source d'entropie. L'irréversibilité externe n'est jamais source d'entropie pour le système, mais elle peut devenir irréversibilité interne pour le « système + milieu extérieur » et est alors source d'entropie pour l'ensemble.

Bien entendu, les phénomènes physiques sont identiques quel que soit le découpage système - milieu extérieur mais il faut avoir bien défini le système pour appliquer le second principe et voir ainsi d'où vient la variation d'entropie : échange et/ou irréversibilité interne.

Si on considère le système 1 seul, il subit une transformation quasi statique mais non réversible et l'on a :

$$dS = \delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta_i S = 0.$$

Voici un exemple où $\delta_i S = 0$ mais où la transformation n'est pas réversible.

Reprenons maintenant le phénomène d'hystérésis mené de façon continue et suffisamment lentement et supposons le matériau que l'on aimante dans une enceinte adiabatique. On a, pour une transformation infinitésimale :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad \begin{array}{l} \delta_e S = 0 \text{ (parois adiabatiques)} \\ \delta_i S > 0 \text{ modifications internes} \\ \text{irréversibles} \\ \text{mémoire du matériau.} \end{array}$$

La variation d'entropie est due ici à une modification à l'intérieur du système. On ne peut pas ici imaginer un découpage différent système - milieu extérieur où la variation d'entropie proviendrait d'un échange à travers la frontière du système (irréversibilité « externe »). En effet, l'énergie est ici apportée par le champ dans tout le volume et non par l'intermédiaire des parois comme la chaleur.

III. RELATIONS DE CLAUSIUS.

Soit un système fermé en contact avec une source de chaleur. La température de la source est T_s et, puisqu'il y a contact, la température sur la frontière est $T_f = T_s$. On a donc, en appli-

quant le second principe : $dS = \frac{\delta Q}{T_f} + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T_s} + \delta_i S$

avec $\delta_i S \geq 0$ donc $dS \geq \frac{\delta Q}{T_s}$ et pour une transformation finie :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_s}.$$

L'égalité a lieu si et seulement si $\delta_i S = 0$, c'est-à-dire si le système évolue sans modifications intérieures irréversibles. En ce cas, la température du système est obligatoirement homogène (sinon il y aurait des échanges thermiques à l'intérieur donc une irréversibilité interne) et elle est donc égale à celle sur la frontière donc à celle de la source. Il n'y a donc pas non plus d'irréversibilité dans l'échange de chaleur entre la source et le système. Ainsi, il n'y a égalité dans la relation de CLAUSIUS que si la transformation du système est réversible.

Ce résultat se généralise immédiatement à un système qui évolue par contacts successifs avec des sources de températures

différentes : $\Delta S \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_{sj}}$, l'égalité n'étant satisfaite que si

les transformations du système sont réversibles. Si on dispose d'une infinité de sources à des températures infiniment voisines variant de T_1 à T_2 , on obtient :

$$\Delta S \geq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T_s}$$

Ces relations de CLAUSIUS sont très utilisées dans l'étude des machines thermiques fonctionnant suivant des cycles, parmi lesquels les cycles réversibles sont les plus intéressants (théorème de CARNOT).

On les utilise aussi pour démontrer des inégalités régissant l'évolution de systèmes particuliers.

Exemple : système en contact avec une seule source de chaleur qui évolue à pression extérieure constante entre deux états d'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. C'est par exemple le cas très important d'un système qui subit une réaction chimique à la pression atmosphérique et à la température ambiante. On introduit l'enthalpie libre définie de la façon suivante : l'enthalpie libre d'un système tout entier à la même température et à la même pression est :

$$G = U + PV - TS = H - TS.$$

C'est une fonction d'état. Calculons $\Delta G = G_2 - G_1$, variation de G entre l'état initial et l'état final :

$$G_2 - G_1 = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 - T_2 S_2 + T_1 S_1.$$

Or, $T_1 = T_2 =$ température de la source $= T_s$, car il y a équilibre thermique avec la source dans l'état initial et dans l'état final.

De même : $P_1 = P_2 = P_{ext.}$

D'où :

$$G_2 - G_1 = U_2 - U_1 + P_{ext}(V_2 - V_1) - T_s(S_2 - S_1).$$

Appliquons le premier principe $U_2 - U_1 = W + Q$ et supposons que, seules, les forces de pression travaillent. On a alors : $W = -P_{ext}(V_2 - V_1)$.

Le second principe sous la forme de l'inégalité de CLAUSIUS

donne : $S_2 - S_1 \geq \frac{Q}{T_s}$. On obtient $\Delta G \leq 0$.

Cette inégalité implique qu'on ne peut pas intervertir les états 1 et 2, sauf si la transformation est réversible. Ainsi le sens de la transformation est imposé par ΔG qui doit être négatif. La relation $\Delta G \leq 0$ est un critère d'évolution du système. Elle remplace dans ce cas particulier (une seule source de chaleur et pression extérieure constante) la relation qui est à la base du second principe : $\delta_i S \geq 0$ (qui a servi à l'établir).

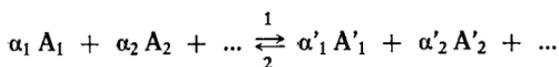
La fonction G est une fonction thermodynamique. Si le système que l'on étudie est en contact uniquement avec des « sources », on peut introduire une fonction thermodynamique plus générale qui conduit à un critère d'évolution (une inégalité remplaçant le second principe).

On rappelle qu'une source est un système pouvant fournir de l'énergie sous forme d'échange d'une grandeur extensive, la grandeur intensive conjuguée restant constante. Exemples :

- source de chaleur : en fait source d'entropie, la température reste constante,
- source de volume : échange de volume à pression constante (exemple : l'atmosphère),
- source d'électricité : échange de charges électriques à potentiel constant, etc.).

IV. THERMOCHIMIE.

Nous nous intéressons à des réactions chimiques qui sont des transformations thermodynamiques telles qu'on ait toujours équilibre mécanique et équilibre thermique du système. Considérons une seule réaction chimique que l'on écrit :



et désignons par $\xi(t)$ le degré d'avancement de la réaction à

l'instant t . On a $d\xi = -\frac{dn_1}{\alpha_1} = -\frac{dn_2}{\alpha_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\alpha'_1} = \frac{dn'_2}{\alpha'_2} = \dots$

Une réaction chimique est, du point de vue thermodynamique, une transformation irréversible et l'irréversibilité est « interne » et non due à un échange. Le terme $\delta_i S$ existe donc et DE DONDER

pose : $\delta_i S = \frac{A(t) d\xi}{T}$; T étant la température du système et

$A(t)$ étant l'affinité chimique du système à l'instant t . Le système évolue de telle façon que $\delta_i S \geq 0$.

Si $A > 0$, le système évolue dans le sens 1 ($d\xi > 0$).

Si $A < 0$, le système évolue dans le sens 2 ($d\xi < 0$).

Si $A = 0$, le système est en équilibre chimique.

Le second principe, par le terme de création d'entropie $\delta_i S \geq 0$, fixe le sens de la réaction et est donc bien un principe d'évolution.

Calculons $A(t)$ dans le cas d'une réaction thermomécanique (le seul travail provient des forces de pression) :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV,$$

équilibre mécanique : $P_{ext} = P$; d'autre part :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_f} + \delta_i S = \frac{\delta Q}{T} + \frac{A d\xi}{T},$$

équilibre thermique : $T_f = T$, d'où : $dU = -A d\xi - pdV + SdT$ et, en introduisant $G = U + PV - TS$; on en déduit :

$$dG = -SdT + vdp - Ad\xi,$$

donc :

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P, T} = -\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \frac{dn_i}{d\xi} = A = \sum \alpha_i \mu_i - \sum \alpha'_i \mu'_i$$

$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$ étant le potentiel chimique à un instant donné du

constituant A_i . Connaissant le potentiel chimique (par exemple pour des gaz parfaits), il est ensuite classique d'en déduire la loi d'action de masse et les lois de déplacement de l'équilibre.

Les réactions électrochimiques peuvent être traitées de la même manière. Il faut seulement tenir compte du travail électrique dans l'expression de dU ; on en déduit la formule de NERNST.

La relation de DE DONDER peut s'écrire :

$$\frac{\delta_i S}{dt} = \frac{1}{T} A \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{T} Av \geq 0$$

où apparaît $\frac{\delta_i S}{dt}$ la création d'entropie par unité de temps et

v la vitesse de la réaction chimique. Cette relation se généralise à plusieurs réactions simultanées :

$$\frac{\delta_i S}{dt} = \frac{1}{T} (A_1 v_1 + A_2 v_2 + \dots) \geq 0.$$

A_1 étant l'affinité de la réaction 1 calculable comme précédemment, v_1 étant la vitesse de cette réaction 1 ; et de même pour A_2, v_2, \dots

En se limitant à deux réactions, on peut avoir dans la relation de DE DONDER $A_1 v_1 < 0$ à condition d'avoir $A_2 v_2 > 0$ et $A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0$. Il y a donc possibilité d'une réaction avançant en sens contraire de ce que prévoit son affinité, mais il faut une autre réaction et un couplage entre les deux pour satisfaire au second principe : $\delta_i S \geq 0$. Ceci est tout à fait général et conduit

à poser :
$$\frac{\delta_i S}{dt} = \sum_i J_i X_i.$$

J_i étant la vitesse et X_i la « force généralisée ». En admettant des relations linéaires entre les vitesses et les forces généralisées (du type loi d'OHM, loi de FOURIER...), on peut traiter tous les phénomènes de couplage tels que les effets thermoélectriques par exemple.

Ceci n'est qu'un bref aperçu des développements et des applications du second principe à la chimie et la présentation du second principe avec un terme de création d'entropie $\delta_i S \geq 0$ amène très naturellement ces développements.

V. REMARQUES.

1) Forme locale du second principe.

On a posé en second principe : $dS = \frac{\delta Q}{T_f} + \delta_i S$ avec $\delta_i S \geq 0$.

Ceci n'est vrai que si T_f est la même sur toute la frontière. Si ce n'est pas le cas, on est amené à découper le système en sous-systèmes qui peuvent être très petits de telle façon que $T = c^{ste}$ dans le petit volume entourant un point M donné. Ce volume possède une entropie S que l'on peut écrire $s dV$ avec s densité d'entropie. Il y a échange de chaleur avec l'extérieur du volume dV , ce qui se décrit par un flux de chaleur j_Q . On pose alors qu'il existe un flux d'entropie j_S défini par : $j_Q = T j_S$. La variation de la densité d'entropie par unité de temps est due au flux d'entropie et à la création d'entropie, ce qu'on peut écrire :

$\text{div } \mathbf{j}_s + \frac{\partial S}{\partial t} = \sigma_i$ avec $\sigma_i \geq 0$. La démonstration est analogue

à celle de la conservation de la charge électrique, mais il s'introduit ici le terme σ_i , source d'entropie donc terme positif ou nul (c'est le second principe), car l'entropie est bien comme la charge électrique une grandeur extensive mais elle n'est pas conservative.

2) A propos du principe de Carnot.

Il est souvent énoncé de la façon suivante : « le moteur monotherme n'existe pas » et son corollaire : « il ne peut exister que des moteurs bithermes ».

D'une façon générale, un moteur est un système décrivant des cycles, et fournissant un travail tout en échangeant de l'énergie avec une ou plusieurs sources. Dans le cas des moteurs thermiques, l'énergie échangée est de la chaleur et le principe de CARNOT dit qu'il faut au moins deux sources de chaleur pour faire fonctionner un tel moteur. Considérons un moteur électrique : il faut des sources d'énergie électrique, qui fournissent des charges tout en restant à potentiel constant (définition générale d'une source). Peut-on faire fonctionner un moteur électrique avec une seule source, c'est-à-dire un seul potentiel ? Non, bien sûr ; il faut en effet que les charges fournies soient évacuées (la charge est une grandeur conservative), donc il faut deux sources (une différence de potentiel) et c'est le passage des charges d'un potentiel à un autre plus bas qui fournit le travail par l'intermédiaire du moteur. L'énoncé de CARNOT n'est donc pas particulier à la thermodynamique puisqu'il n'existe pas plus de moteur « monopotentiel » ! Faisons maintenant marcher un moteur électrique « à l'envers » c'est-à-dire considérons une dynamo. On fournit du travail qui sert à transporter des charges d'un potentiel à un autre plus élevé. Là encore, il faut deux potentiels car les charges ne peuvent être ni créées ni détruites.

Essayons la même expérience avec un récepteur thermique : le travail reçu par la machine est converti en chaleur. Cette chaleur peut être fournie à une seule source sans aucune difficulté. Il n'est pas nécessaire d'avoir deux sources. La grandeur extensive échangée est l'entropie qui n'est pas conservative et qui peut être créée. Au lieu de prendre de l'entropie à une source et de la transférer à une autre à température plus élevée, on la crée par une transformation irréversible et on la donne directement. Ainsi, ce qui distingue les machines thermiques des autres, c'est qu'il existe un récepteur monotherme et non qu'il n'existe pas de moteur monotherme.

Il est certain que présenter le second principe en disant qu'il existe un récepteur monotherme n'est pas très parlant et ne

semble pas devoir impliquer de grands développements. Et pourtant, cela est lié au fait que l'entropie est une grandeur pouvant être créée.

Pourquoi donc ne pas utiliser une présentation moderne du second principe où cette création d'entropie apparaît directement dans ce terme $\delta_i S \geq 0$?

BIBLIOGRAPHIE

- I. PRIGOGINE. — *Introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversibles*. Dunod.
- N. BOCCARA. — *La thermodynamique classique*. P.U.F.
- R. GAMPER. — *Aperçus nouveaux sur le second principe*. B.U.P. nos 462 et 463.
- H. GIÉ. — *L'affinité chimique*. B.U.P. n° 508 (sur la thermochimie).
- H. GIÉ. — *Chaleur et flux entropique*. B.U.P. n° 566 (sur la remarque 1).
- C. RUHLA. — *L'irréversibilité en physique*. B.U.P. n° 566.
- M. DODE, SÈDES. — *Le second principe de la thermodynamique* (sur la remarque 2).
