

**Titre :** Phénomènes irréversibles en thermodynamique

**Présentée par :** Raphaël Leriche

**Rapport écrit par :** Raphaël Leriche

**Correcteur :** Alexis Bres

**Date :** 21/04/2020

**Bibliographie de la leçon :**

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
[1] Tout-en-un, Physique PC-PC*	Marie-Noëlle SANZ, François VANDENBROUC K, Bernard SALAMITO, Dominique CHARDON	Dunod	2019
[2] Tout-en-un, Physique MPSI-PTSI	Marie-Noëlle SANZ, Damien JURINE, Stéphane CARDINI, Bernard SALAMITO	Dunod	2013

**Plan détaillé**

T : Phénomènes irréversibles en thermodynamique

Niveau : CPGE

Pré-requis : - 1<sup>er</sup> principe therm  
- Lois de Joules  
- Équation d'état gaz parfait

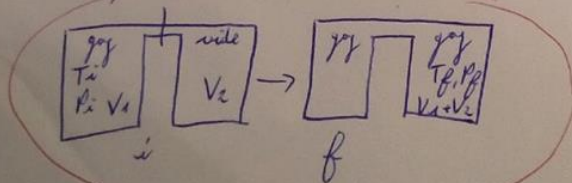
Plan : I) Entropie et irréversibilité  
II) Diffusion thermique.  
III) Bess

Introduction : Jusqu'à présent les élèves ont vu comment réaliser des bilans d'énergie pour des transformations thermodynamiques entre un état initial et un état final à l'aide du premier principe de la thermodynamique. Dans cette leçon, nous allons introduire la fonction d'état entropie avec le deuxième principe de la thermodynamique afin de comprendre le sens d'évolution des transformations mais surtout leur caractère irréversible. Des exemples d'irréversibilité seront traités tout au long de la leçon.

## I) Entropie et irréversibilité.

### 1) Un exemple de phénomène irréversible : la détente de Joule - Gay Lussac.

- \* On considère un récipient rigide et calorifugé constitué de deux compartiments de volumes  $V_1$  et  $V_2$ .
- \* On considère qu'initialement, le compartiment de volume  $V_1$  est rempli d'un gaz parfait à la pression  $P_i$  et à la température  $T_i$ .  $V_2$  est vide.
- \* À  $t=0$ , on « libère » le gaz qui a maintenant la possibilité d'occuper également le compartiment de volume  $V_2$ .



- ⇒ Intuitivement on comprend que le gaz va occuper tout le volume disponible.
- ⇒ Seulement on n'observe jamais la transformation contraire : on comprend que l'on a eu un phénomène irréversible (car pour les lois macroscopiques, l'état ne revient jamais à l'état initial).

Transition: Comment dériver cette irréversibilité mathématiquement?

(2)

2) Une nouvelle fonction d'état: l'entropie.

\* Avant toute chose précisons ce que l'on entend par transformation irréversible.

△ L'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir de l'état  $f$  à l'état  $i$   
MAIS l'impossibilité de le faire sans changer fondamentalement les conditions extérieures.

\* Soit une transformation réversible:

- \* Les contraintes extérieures varient continûment et lentement de manière à ce que le système soit toujours à l'équilibre
- \* Une modification inverse et infinitésimale de ces contraintes permet revenir à l'état  $i$

=> Pas possible pour transformation irréversible.

\* Quelles sont les causes d'irréversibilité:

- \* Pas d'équilibre mécanique (pression non etalée partout)
- \* Pas d'équilibre thermique (inhomogénéité de la température)
- \* Pas d'équilibre de diffusion (inhomogénéité de densité de matière)

Deuxième principe de la thermodynamique:

On admet l'existence d'une fonction d'état appelée entropie et notée  $S$  dont la variation lors d'une transformation thermodynamique de  $i$  vers  $f$  est  $\Delta S$  pour un système  $E$  donnée est:

$$\Delta S = S_f - S_i = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}}$$

=>  $S_{\text{éch}} \equiv$  entropie échangée telle que  $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_s}$

=>  $S_{\text{créé}} \equiv$  entropie créée telle que  $S_{\text{créé}} \geq 0$

$> 0$  si transformation irréversible

$= 0$  si transformation réversible

$T_s$ : température de la surface traversée par le transfert thermique



- \* C'est donc le second terme qui traduit l'irréversibilité d'une transformation.

Remarque: Pour un système isolé,  $Q=0$  et  $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$

( $\hookrightarrow$  l'entropie d'un système isolé ne peut que croître)

- \* Retenir sur la détente de Joule-Gay-Lussac:

$\hookrightarrow$  Premièrement, comme le récipient est rigide et adiabatique on a  $Q=0$  et  $W=0$

$\hookrightarrow$  On en déduit donc que  $\Delta U = Q + W = 0 = \Delta U$

$\hookrightarrow$  De plus, on a un gaz parfait, alors, d'après la première loi de Joule, son énergie interne ne dépend que de la température:

$$T_f = T_i = T$$

- \* Calculons la variation d'entropie pour la détente de Joule-Gay-Lussac:

On utilise le second principe de la thermodynamique infinitésimal:

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{créée}} = \underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{=0} + \delta S_{\text{créée}}$$

$$\Rightarrow dS = \delta S_{\text{créée}}$$

- \* Comme l'entropie est une fonction d'état, on peut calculer sa variation sur un chemin fictif que l'on considérera réversible:  $S_{\text{perturbée}} = 0$

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\text{Or 1er principe } \delta Q_{\text{rév}} = \underbrace{dU - \delta W}_{=0} = PdV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{PdV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

équation  
état GP

$$\Rightarrow \Delta S = S_{\text{créée}} = nR \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) > 0$$

$\Rightarrow$  Ainsi on voit que la transformation montrée en D1) est bien irréversible et on le comprend grâce à l'entropie créée non nulle.

3) Mise en contact de deux corps à des températures différentes.

(4)

- \* Un autre phénomène avec lequel nous sommes familiers est le suivant :  
↳ lorsque l'on met deux corps en contact, respectivement de températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 < T_2$ , on remarque que les transferts thermiques se font du corps chaud vers le corps froid (de 2 vers 1).

- \* Ceci peut s'expliquer à l'aide de l'entropie.

- \* Considérons un système isolé constitué de deux corps en contact avec des températures initiales  $T_1$  et  $T_2$  vérifiant  $T_1 < T_2$ .

- \* Le système constitué des deux corps est isolé ainsi :

$$dS > 0 \quad (\text{pas de trace d'échange car } \delta Q = 0)$$

- \* Comme l'entropie est additive :

$$dS = dS_1 + dS_2$$

↳ Transferts d'entropie des corps 1 et 2

- \* On choisit pour calculer  $dS_1$  et  $dS_2$ , la transformation réversible qui correspond au transfert thermique entre 1 et 2 :

$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1} \quad \leftarrow \text{transfert thermique reçu par 1}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2} \quad \leftarrow \text{transfert thermique reçu par 2}$$

$$\text{De plus, } \delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0 \Rightarrow \delta Q_2 = -\delta Q_1$$

$$\Rightarrow dS = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \delta Q_1 \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0$$

$> 0 \text{ car } T_2 > T_1$

$$\Rightarrow \delta Q_1 > 0$$

AINSI LE CORPS 1 REÇOIT DE  
LA CHALEUR DU CORPS 2

(ce qui est bien ce que l'on observe)

Conclusion : Cette observation qui relevait du bon sens mais que l'on a reformulée grâce à la notion d'entropie est au cœur de la physique moderne.



## II) Diffusion thermique.

\* Dans cette partie nous allons modéliser un phénomène hautement irréversible que nous avons anticipé dans la partie précédente : la diffusion thermique.

\* Il existe trois modes de transfert thermique :

- ↳ Conduction : Transport sans déplacement macroscopique de matière, réalisé par l'agitation thermique des particules et les chocs qui en résultent.
- ↳ Convection : Transport thermique avec déplacement de matière (gradient de température  $\neq$  densité).
- ↳ Rayonnement : Emission thermique (voir leçon corps noir).

⇒ DANS CETTE LEÇON NOUS NE DÉCRIVONS QUE LE PHÉNOMÈNE DE CONDUCTION/DIFFUSION THERMIQUE.

Convection : Avant toute chose nous devons introduire quelques outils mathématiques.

### 1) Vecteur densité de courant thermique.

\* Considérons un système thermodynamique  $\Sigma$  de volume  $V$  et délimité par une surface  $\mathcal{P}$ .



\* Le flux thermique reçu par le système par l'extérieur à travers une surface élémentaire  $dS_p$  s'écrit :

$$d\Phi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma} = \varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(P, t) dS_p$$

où  $\varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}$  est le flux thermique surfacique qui s'exprime en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ .

\* Ainsi le flux thermique total reçu par  $\Sigma$  de l'extérieur est :

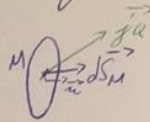
$$\Phi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma} = \oint_{P \in \Sigma} \varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(P, t) dS_p$$

⇒ Lien avec transfert thermique ?

$$\delta Q = \varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(P, t) dS_p dt$$

↙  
reçu de l'extérieur  
à travers  $dS_p$

- \* La puissance qui traverse une surface élémentaire s'écrit comme le flux d'un vecteur appelé vecteur densité de courant thermique, noté  $\vec{j}_Q$  à travers cette surface.



$$dQ = \vec{j}_Q(M, t) \cdot d\vec{S}_M dt$$

(transfert thermique à travers  $dS_M$  pendant  $dt$ )

On a alors  $\vec{P}_Q(M, t) = \vec{j}_Q(M, t) \cdot \vec{n}$

$\vec{j}_Q$  traduit dans quelle direction, quel sens et avec quelle intensité s'effectuent les transferts thermiques

## 2) Bilan énergétique local.

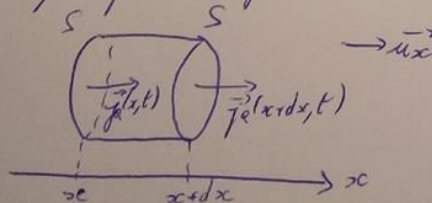
- \* Toute la discussion qui va suivre va être faite dans un cas unidimensionnel par souci de simplicité et conformément au programme de CPGE.

- \* On suppose un cylindre d'axe  $x$  et de section  $S$  qui possède un profil de température ne dépendant que de  $x$ . Conformément à ce qui a été dit précédemment, cette inhomogénéité de la température va conduire à des transferts thermiques au sein du cylindre et donc à une évolution de la température au cours du temps :

$T(x, t)$  de masse volumique  $\rho$

- \* On suppose le matériau indéformable et de capacité thermique massique à valeur constante  $c_v$ , supposée constante.

- \* Nous allons réaliser un bilan d'énergie sur un tronçon d'épaisseur  $dx$  du cylindre sachant donc que'il existe également un vecteur densité de courant thermique  $\vec{j}_Q(x, t) = j_Q(x, t) \vec{u}_x$ .



- \* Le premier principe nous dit (pas de travail)

$$dU = U(t+dt) - U(t) = \rho S dx c_v (T(x, t+dt) - T(x, t))$$

soit au premier ordre :  $dU = \rho c_v S \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} dt dx$



\* De plus,  $dU = \delta Q = \vec{j}_Q(x, t) \cdot S \vec{u} dt + \vec{j}_Q(x+dx, t) \cdot (-S \vec{u}) dt$  (7)

$$= j_Q(x, t) S dt - j_Q(x+dx, t) S dt$$

et par conséquent

$$= - \frac{\partial j_Q(x, t)}{\partial x} S dt dx$$

\* On égale les deux expressions :

$$\rho C_V \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} S dt dx = - \frac{\partial j_Q(x, t)}{\partial x} S dt dx$$

$$\Rightarrow \rho C_V \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_Q(x, t)}{\partial x} = 0$$

Continuant de continuer il faut rajouter un ingrédient : l'expression de  $j_Q(x, t)$ , obtenue de manière phénoménologique.

2) Loi de Fourier et équation de diffusion.

\* Il existe une relation entre  $\vec{j}_Q$  et  $T$  :

Loi phénoménologique de Fourier :

$$\vec{j}_Q(M, t) = -\lambda \vec{\text{grad}} T(M, t)$$

$\lambda \equiv$  conductivité thermique (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

En 1D :  $\vec{j}_Q(x, t) = -\lambda \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \vec{u}_x$

Remarque : Si  $\frac{\partial T}{\partial x} \nearrow$  alors  $\vec{j}_Q$  en sens opposé conformément à ce qui a été dit

\* Reprenons notre cylindre :

$$\rho C_V \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = 0$$

équation de diffusion thermique

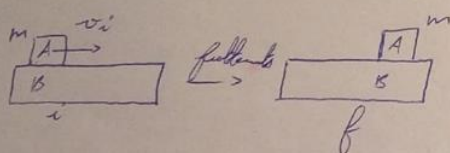
$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad a = \frac{\lambda}{\rho C_V} \equiv \text{diffusivité thermique.}$$



III) Un exemple de système mécanique traité en thermodynamique.

(9)

+ état cause de ~~friction~~ d'irréversibilité : frottements



\* On considère le système isolé  $A+B$  (énergie potentielle constante)

i	f
$U_i = U_{iA} + U_{iB}$	$U_f = U_{fA} + U_{fB}$
$E_{ci} = \frac{1}{2} m v_i^2$	$E_{cf} = 0$

\* Confrontation adiabatique (supposé  $Q=0$ ), isolé  $\Rightarrow W=0$

$$\Delta U + \Delta E_c = Q + W = 0$$

$$\Rightarrow U_f = U_i + E_{ci}$$

( $\rightarrow$  transformation énergie cinétique  
en énergie interne)

↓  
autre type de  
processus  
irréversible

Conclusion:  $\rightarrow$  Conséquences molaires

thermiques = mêmes différences ne peuvent ~~être~~ mesurées  
qu'avec irréversibilité

$\rightarrow$  Réinterprétation entropie physique statistique

- \* C'est donc le second terme qui introduit l'irréversibilité d'une transformation.

Remarque: Pour un système isolé,  $Q=0$  et  $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$

$\hookrightarrow$  L'entropie d'un système isolé ne peut que croître

- \* Retenir sur la détente de Joule - Gay - Lussac :

$\hookrightarrow$  Premièrement, comme le récipient est rigide et calorifugé on a  $Q=0$  et  $W=0$

$\hookrightarrow$  On en déduit donc que  $\Delta U = Q + W = 0 = \Delta U$

$\hookrightarrow$  De plus, on a un gaz parfait, alors, d'après la première loi de Joule, son énergie interne ne dépend que de la température :

$$T_f = T_i = T$$

- \* Calculons la variation d'entropie pour la détente de Joule - Gay - Lussac :  
On utilise le second principe de la thermodynamique infinitésimal :

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{créée}} = \underbrace{\frac{\delta Q}{T}}_{=0} + \delta S_{\text{créée}}$$

$$\Rightarrow dS = \delta S_{\text{créée}}$$

- \* Comme l'entropie est une fonction d'état, on peut calculer sa variation sur un chemin fictif que l'on considérera réversible :  $S_{\text{pitée}} = 0$

$$\Rightarrow dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$\text{Or 1er principe } \delta Q_{\text{rév}} = \underbrace{dU - \delta W}_{=0} = P dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{P dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

$\uparrow$   
équation  
état GP

$$\Rightarrow \Delta S = S_{\text{créée}} = nR \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_1+V_2}{V_1}\right) > 0$$

$\Rightarrow$  Ainsi on voit que la transformation notée en D1) est bien irréversible et on le comprend grâce à l'entropie créée non nulle.



3) Mise en contact de deux corps à des températures différentes.

(4)

\* Un autre phénomène avec lequel nous sommes familiers est le suivant :  
↳ lorsque l'on met deux corps en contact, respectivement de températures  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 < T_2$ , on remarque que les transferts thermiques se font du corps chaud vers le corps froid (de 2 vers 1).

\* Ceci peut s'expliquer à l'aide de l'entropie.

\* Considérons un système isolé constitué de deux corps en contact avec des températures initiales  $T_1$  et  $T_2$  vérifiant  $T_1 < T_2$ .

\* Le système constitué des deux corps est isolé ainsi :

$$dS > 0 \quad (\text{pas de trace d'échange car } \delta Q = 0)$$

\* Comme l'entropie est additive :

$$dS = dS_1 + dS_2$$

↑  
Incréments d'entropie des corps 1 et 2

\* On doit pour calculer  $dS_1$  et  $dS_2$ , la transformation réversible qui correspond au transfert thermique entre 1 et 2 :

$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1} \quad \leftarrow \text{transfert thermique reçu par 1}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2} \quad \leftarrow \text{transfert thermique reçu par 2}$$

\* De plus,  $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0 \Rightarrow \delta Q_2 = -\delta Q_1$

$$\Rightarrow dS = \delta Q_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \delta Q_1 \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0$$

$> 0 \text{ car } T_2 > T_1$

$$\Rightarrow \delta Q_1 > 0$$

AINSI LE CORPS 1 REÇOIT DE  
LA CHALEUR DU CORPS 2

(ce qui est bien ce que l'on observe)

Conclusion : Cette observation qui relevait du bon sens mais que l'on a reborné grâce à la notion d'entropie est au cœur de la prochaine partie.



## II) Diffusion thermique.

- \* Dans cette partie nous allons modifier un phénomène hautement irréversible que nous avons anticipé dans la partie précédente : la diffusion thermique.
- \* Il existe trois modes de transfert thermique :

- ↳ Conduction : Transport sans déplacement macroscopique de matière, réalisé par l'agitation thermique des particules et les chocs qui en résultent.
- ↳ Convection : Transfert thermique avec déplacement de matière (gradient de températures ≠ densités).
- ↳ Rayonnement : Émission thermique (voir leçon compo noir).

⇒ DANS CETTE LEÇON NOUS NE DÉCRIVONS QUE LE PHÉNOMÈNE DE CONDUCTION/DIFFUSION THERMIQUE.

Convection : Avant toute chose nous devons introduire quelques outils mathématiques.

### 1) Vecteur densité de courant thermique.

- \* Considérons un système thermodynamique  $\Sigma$  de volume  $V$  et délimité par une surface  $S$ .
- \* Le flux thermique reçu par le système par l'extérieur à travers une surface élémentaire  $dS_p$  s'écrit :

$$d\Phi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma} = \varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(P, t) dS_p$$

où  $\varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}$  est le flux thermique surfacique qui s'exprime en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ .

- \* Ainsi le flux thermique total reçu par  $\Sigma$  de l'extérieur est :

$$\Phi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma} = \oint_{P \in S} \varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(P, t) dS_p$$

⇒ Lien avec transfert thermique ?

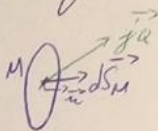
$$\delta Q = \varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(P, t) dS_p dt$$

↑  
reçu de l'extérieur  
à travers  $dS_p$

(5)



- \* La puissance qui traverse une surface étendue s'écrit comme le flux d'un vecteur appelé vecteur densité de courant thermique, noté  $\vec{j}_Q$  à travers cette surface :



$$\delta Q = \vec{j}_Q(M, t) \cdot d\vec{S}_M dt$$

(transfert thermique à travers  $dS_M$  pendant  $dt$ )

On a donc  $\rho \vec{S}_M(t) = \vec{j}_Q(M, t) \cdot \vec{n}$

$\vec{j}_Q$  traduit dans quelle direction, quel sens et avec quelle intensité s'effectuent les transferts thermiques

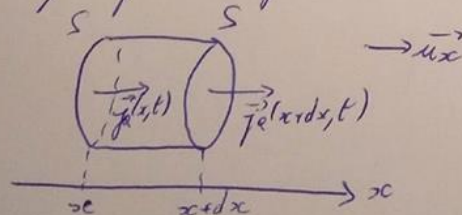
## 2) Bilan énergétique local.

- \* Toute la discussion qui va suivre va être faite dans un cas unidimensionnel pour raisons de simplicité et conformément au programme de CPGE.
- \* On suppose un cylindre d'axe  $x$  et de section  $S$  qui possèdent un profil de température ne dépendant que de  $x$ . Conformément à ce qui a été dit précédemment, cette inhomogénéité de la température va conduire à des transferts thermiques au sein du cylindre et donc à une évolution de la température au cours du temps :

$T(x, t)$  densité volumique  $\rho$

- \* On suppose le matériau indéformable et de capacité thermique massique à volume constant  $c_v$ , supposée constante.

- \* Nous allons réaliser un bilan d'énergie sur un tronçon d'épaisseur  $dx$  du cylindre sachant donc que il existe également un vecteur densité de courant thermique  $\vec{j}_Q(x, t) = j_Q(x, t) \vec{u}_x$ .



- \* Le premier principe nous dit (pas de travail)

$$dU = U(t+dt) - U(t) = \rho S dx c_v (T(x, t+dt) - T(x, t))$$

soit une première écriture :

$$dU = \rho c_v S \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} dt dx$$



\* De plus,  $dU = \delta Q = \vec{j}_Q(x, t) \cdot S \vec{u} dt + \vec{j}_Q(x+dx, t) \cdot (-S \vec{u} dx) dt$  ⑦

$$= j_Q(x, t) S dt - j_Q(x+dx, t) S dt$$

et pour les autres

$$= - \frac{\partial j_Q(x, t)}{\partial x} S dt dx$$

\* On égale les deux expressions :

$$\rho C_V \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} S dt dx = - \frac{\partial j_Q(x, t)}{\partial x} S dt dx$$

$$\Rightarrow \rho C_V \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_Q(x, t)}{\partial x} = 0$$

Avant de continuer il faut rajouter un ingrédient : l'expression de  $j_Q(x, t)$ , obtenue de manière phénoménologique.

2) Loi de Fourier et équation de diffusion.

\* Il existe une relation entre  $\vec{j}_Q$  et  $T$  :

Loi phénoménologique de Fourier :

$$\vec{j}_Q(M, t) = -\lambda \vec{\text{grad}} T(M, t)$$

$\lambda \equiv$  conductivité thermique (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

En 1D :  $\vec{j}_Q(x, t) = -\lambda \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \vec{u}_x$

Remarque : Si  $\frac{\partial T}{\partial x} \rightarrow$  alors  $\vec{j}_Q$  en sens opposé conformément à ce qui a été dit

\* Reprenons notre cylindre :

$$\rho C_V \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = 0$$

équation de diffusion thermique

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad a = \frac{\lambda}{\rho C_V} \equiv \text{diffusivité thermique.}$$



[illegible]

### Questions posées par l'enseignant

- 1) En quoi est-ce que c'est remarquable que l'entropie soit une fonction d'état?
  - c'est une grandeur qu'on peut relier à une vision microscopique du désordre qu'on peut relier à un petit nombre de variables d'état.
- 2) ça veut dire quoi concrètement que l'entropie est une fonction d'état?
  - On peut extraire toute l'information du système de la fonction d'état
- 3) Elle dépend de quoi une fonction d'état?
  - un petit nombre de paramètres d'état
- 4) Historiquement pourquoi c'est important le second principe?

- Ça explique la limite du rendement des machines thermiques par rapport au rendement de Carnot, et ça limite les machines dans le diagramme de Raveau  $Q_f/Q_c$
- 5) Dans l'exemple de JGL, elle vient d'où l'irréversibilité?
  - on peut le comprendre avec les micro-états
    - + gradient de concentration en air !
- 6) Quelles sont les causes d'irréversibilité qu'on nomme au niveau CPGE?
  - dit dans la leçon
- 7) On est à l'équilibre mécanique quand on ouvre la vanne ?
  - Non, il y a un gradient de concentration e particules (même une discontinuité)
- 8) C'est quoi le lien entre la réversibilité du temps/ symétrie des équations et la réversibilité d'une suite d'états quasi-statiques?
- 9) en thermodynamique d'équilibre on pourrait voir que des équations où  $t$  donne  $-t$  sont liés à des transformations réversible?
  - En thermodynamique d'équilibre  $t$  donne  $-t$  ne se pose pas car on est à l'équilibre ça a du sens que en thermo hors équilibre
- 10) Il y a une propriété de  $S$  dont tu n'as pas parlée, laquelle? Il y a des limites à cette propriété? Extensivité, il faut que il n'y ai pas d'interactions entre les deux systèmes (on peut par exemple négliger des interactions en surface par rapport au volume)
- 11) Elles disent quoi les lois de joule?
  - $U$  et  $H$  d'un GP ne dépend que de  $T$
- 12) C'est une équivalence entre GP et lois de joule?
  - C'est réciproque si on vérifie les 2 lois de joule
- 13) Entropie fonction d'état, on peut la calculer sur un chemin fictif, préciser
  - La variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et final
- 14) C'est évident que le chemin fictif réversible existe?
  - Ce n'est pas évident non
- 15) Pourquoi dans le bilan quand on fait le calcul pour montrer que le transfert thermique se fait du chaud vers le froid,  $dS_1$  et  $dS_2$  n'ont qu'un thème d'échange?
  - On prend un chemin réversible, pas évident de l'expliquer
- 16) La conduction est réalisé par la conduction thermique et chocs, préciser
  - Ça dépend si on a un solide ou liquide. Ex solide : vibration des phonons.
- 17) En quoi le fait qu'il y a agitation thermique propage une inhomogénéité thermique
  - On peut relier le degré d'agitation des particules à l'énergie thermique, propagation ensuite de proche en proche
- 18) Il faut forcément un gradient de température/densité pour  $u$ ; il y ait de la convection?
- 19) Quelle différence entre convection naturelle et forcée ?
- 20) Pourquoi on a besoin de l'équilibre thermo locale ?
  - Pour définir les variables thermodynamiques (ex, température) il faut être à l'équilibre. Pour faire le bilan on a aussi utilisé le premier principe, les fonctions d'état sont aussi définis à l'équilibre thermodynamique.
- 21) On a besoin de la loi de Fourier pour parler d'irréversibilité en diffusion ?
  - Non, il faut juste qu'on garde la sens des écoulements de l'énergie qui peut être modélisée autrement. Ce qui compte c'est  $d/dt$  dans l'équation.
- 22) Quelle différence entre une loi phénoménologique et une loi empirique?
  - Empirique – pas de théorie pour l'expliquer vraiment (ajustement de données expérimentales)
  - phénoménologique – ça vient d'une théorie, d'un dvlp mathématique souvent (rencontre théorique expérimentale)

**Commentaires donnés par l'enseignant**

cf. supra et infra.

**Partie réservée au correcteur**



### **Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)**

Leçon correcte mais le plan est trop ambitieux et manque de lien entre les diverses parties. Il n'est pas nécessaire de repasser de toute la diffusion thermique, on attend surtout un commentaire sur l'irréversibilité liée à ce phénomène.

Il faut des applications (pratiques et numériques) pour rendre la leçon plus vivante et ne pas faire que du formalisme.

### **Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates**

Il faut absolument prendre le temps de distinguer les deux définitions de l'irréversibilité qu'on a en physique : celle liée à l'entropie créée, celle liée à la non-invariance des équations pour  $t \rightarrow -t$ .

Si on parle de diffusion, une discussion minimale sur la définition et l'importance de la notion d'équilibre thermodynamique local est inévitable.

Attention : l'existence d'un chemin réversible pour toute transformation thermodynamique n'est pas complètement trivial...

On peut si on le souhaite parler de machines thermiques, pour lesquelles le second principe impose des restrictions sur les transformations réalisables, et l'irréversibilité va contraindre le rendement/efficacité.

Sans beaucoup développer, on peut parler en conclusion des liens micro/macro (comment les équations réversibles micro donnent des phénomènes macro irréversibles ?), des réactions chimiques, des polymères, de la réversibilité en méca flu (Stokes).

### **Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)**

Démonstrations qualitatives : encre dans un verre d'eau, ...

Quantitatif : Stirling (optimiste), Fourier sur le barreau de cuivre

### **Bibliographie conseillée**

Diu, Physique Statistique. Notamment complément IID et chapitre IV, §4 b) et c).

Diu, Thermodynamique. Notamment chapitre 9 sur l'équilibre thermodynamique local.

BFR Thermodynamique

Livres de prépa pour les définitions simples liées au second principe.

Les BUP fourmillent de discussions sur l'irréversibilité.