

Chapitre 2 : Systèmes thermodynamiques

I Introduction

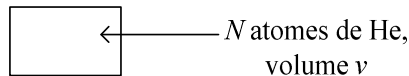
On considère N particules.

Si $N = 1$ ou 2 , on peut faire une étude classique de système mécanique de une ou deux particules.

Dès que $N \sim 10$, ce type d'étude devient déjà difficile.

Pour $N \gg 1$, la mécanique statistique devient déjà plus accessible.

A) Exemple préliminaire

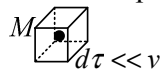


1) Description microscopique et macroscopique du système

- Pour une description microscopique, on donne $\vec{r}_i(t)$ pour chaque molécule i .
- Pour une description macroscopique, on donne la densité, la pression... en chaque point du système et à tout instant t .

2) Système à l'équilibre macroscopique

- Densité particulaire locale



$\delta N(\vec{r}, t)$ particules, $\overline{\delta N}(\vec{r})$ en moyenne.

Ainsi, $n(\vec{r}) = \frac{\overline{\delta N}}{d\tau}$: densité particulaire en M .

Remarques :

- Plus le volume $d\tau$ est grand, moins la mesure est précise.
- La description est une description continue d'un système discret.

- Cas 1 :

$$\frac{N}{v} \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}.$$

Correspond à peu près à :

$T \approx 300\text{K}$, $P \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ (très dilué : gaz de Knudsen)

$V = 10^{-3} \text{ m}^3$ (on prend $d\tau = 10^{-18} \text{ m}^3$)

On aura alors $\overline{\delta N} \approx 1$.

La moyenne ne donne pas une précision suffisante : les fluctuations par rapport à la moyenne sont du même ordre que cette moyenne (dans $d\tau$, N peut varier entre 0 et 3)

- Cas 2 :

$$\frac{N}{v} \sim 10^{26} \text{ m}^{-3}.$$

Correspond à :

$$T \approx 300\text{K}, P \approx 5 \cdot 10^5 \text{ Pa (pression atmosphérique)}$$

$$\overline{\delta N} \approx 10^8$$

Les fluctuations sont de l'ordre de $\sqrt{\overline{\delta N}} \approx 10^4$, donc le calcul est plus précis.

- Conclusion :

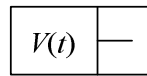
Pour que la description soit suffisamment précise, il faut que $d\tau \ll v$, mais qu'il soit suffisamment grand pour contenir un grand nombre de particules.

Cela correspond à une échelle intermédiaire entre microscopique et macroscopique : l'échelle mésoscopique.

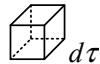
Remarque :

Si on considère comme système non plus un récipient mais un volume important (10^3 km^3), un « volume élémentaire » $d\tau = 1 \text{ m}^3$ peut tout à fait convenir.

3) Système hors équilibre



On cherche $n(\vec{r}, t)$.



On calcule $\delta N(\vec{r}, t)$, on obtient une moyenne $\overline{\delta N}(\vec{r}, t)$ indépendante du temps. Comment l'exprimer en fonction de t ?

On note :

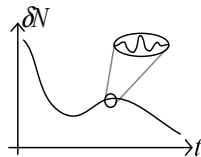
T_1 : durée caractéristique de fluctuation dans $d\tau$ (de l'ordre de 1ps)

T_2 : temps caractéristique de déplacement du piston.

En général, on aura $T_2 \gg T_1$

On doit alors faire la moyenne sur un temps $T_1 \ll \theta \ll T_2$. Ainsi, $\overline{\delta N}(\vec{r}, t)$

$$\text{Et ainsi } n = \frac{\overline{\delta N}}{d\tau} = n(\vec{r}, t).$$



Lorsque le système est à l'équilibre, on a $T_2 = \infty$.

B) Généralisation : modélisation macroscopique

Pour une grandeur extensive $X(t)$ (U, S, \dots) ou intensive $Y(\vec{r}, t)$ (P, T, n)

- Echelle temporelle :

La thermodynamique classique étudiée doit se faire avec des systèmes à l'équilibre ou avec des transformations quasi statiques ($T_1 \ll T_2$ avec les notations précédentes)

- Echelle spatiale :

On doit être à l'échelle mésoscopique : $d\tau \ll v$ et $d\tau \gg l^3$

II Les outils de modélisation macroscopique

A) Modélisation volumique

1) Densité volumique

- Définition :

On suppose que pour chaque particule i d'un volume v , on a une grandeur γ_i (scalaire ou vectorielle) additive.

Exemple :

m_i, q_i, \vec{p}_i (quantité de mouvement), mais pas \vec{v}_i : les vitesses de deux particules ne s'additionnent pas.

On note $G = \sum_{i \in V} \gamma_i$.

Dans un volume $d\tau \ll v$:

$$\sum_{i \in d\tau} \gamma_i = dG = g d\tau$$

Densité volumique de G : $g = \frac{dG}{d\tau}$

- Commentaires

- Passage du microscopique au macroscopique :

$$\sum_{i \in V} \gamma_i : \text{microscopique} ; dG : \text{macroscopique}$$

- La densité volumique de G est intensive : $g = g(\vec{r}, t)$.

$$G = \iiint_V g d\tau$$

- En général, on oublie la $\overline{\quad}$ pour la moyenne : elle est sous-entendue.

- Exemples :

- Masse volumique : $\sum_{i \in d\tau} m_i = \rho d\tau$

- Densité de charges : $\sum_{i \in d\tau} q_i = \rho_q d\tau$

- Densité volumique de quantité de mouvement : $\sum_{i \in d\tau} m_i \vec{v}_i = \vec{p} d\tau$

- Densités massiques :

Densité massique de G : $g_m = \frac{dG}{dm}$

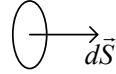
On a $g = \frac{dG}{d\tau} = \frac{dG}{dm} \frac{dm}{d\tau} = g_m \rho$.

2) Densité de flux

- Définition macroscopique :

On se place dans un référentiel (R).

On met un "petit cerceau" orienté, fixe dans (R) :

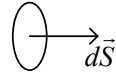


$\delta^2 G$: quantité de G traversant $d\vec{S}$ pendant dt , compté algébriquement selon le sens de la traversée (attention, G peut aussi être algébrique, un G négatif traversant dans le sens opposé à $d\vec{S}$ sera donc compté positivement)

La densité de flux \vec{j}_G est définie par $\delta^2 G = \vec{j}_G \cdot d\vec{S} dt$

Remarques :

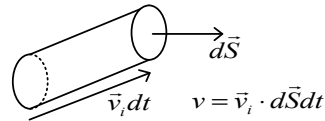
- C'est une définition implicite de \vec{j}_G
- Si on place le cerceau parallèle à \vec{j}_G (ainsi, $\vec{j}_G \perp d\vec{S}$), il n'y aura aucun G qui traversera la surface, alors que si on le place perpendiculaire, il y en aura au contraire un maximum (en valeur absolue)
- Propriétés :
 - \vec{j}_G dépend du référentiel, contrairement à g .
 - \vec{j}_G dépend aussi de \vec{r} et t : $\vec{j}_G = \vec{j}_G(\vec{r}, t)$
- Interprétation microscopique :



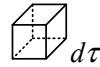
$$\delta^2 G = \sum_{\substack{i \text{ traversant} \\ d\vec{S} \text{ pendant} \\ dt}} \pm \gamma_i$$

Sens positif :

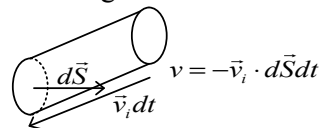
Une particule i de vitesse \vec{v}_i traversera $d\vec{S}$ si elle est bien placée :



$$\sum_{i, d\vec{S}^+, dt} \gamma_i = \sum_{\substack{i \in d\tau \\ \text{sens} +}} \gamma_i \frac{\vec{v}_i \cdot d\vec{S} dt}{d\tau}$$



Sens négatif :



$$\sum_{i, d\vec{S}^-, dt} -\gamma_i = \sum_{\substack{i \in d\tau \\ \text{sens} -}} -\gamma_i \frac{-\vec{v}_i \cdot d\vec{S} dt}{d\tau} = \sum_{\substack{i \in d\tau \\ \text{sens} -}} \gamma_i \frac{\vec{v}_i \cdot d\vec{S} dt}{d\tau}$$

Ainsi, $\delta^2 G = \left(\sum_{i \in d\tau} \gamma_i \vec{v}_i \right) \cdot \frac{d\vec{S} dt}{d\tau} = \vec{j}_G \cdot d\vec{S} dt$

Donc $\vec{j}_G d\tau = \sum_{i \in d\tau} \gamma_i \vec{v}_i$

Remarque :

On avait $gd\tau = \sum_{i \in d\tau} \gamma_i$

Là, $\vec{j}_G d\tau = \sum_{i \in d\tau} \gamma_i \vec{v}_i$

- Changement de référentiel :

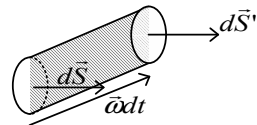
On considère un référentiel (R), (R') en translation ($\vec{\omega}$) par rapport à (R).

On note \vec{j}_G la densité de flux dans (R), \vec{j}'_G dans (R').

- Méthode 1 :

Entre t et $t + dt$:

A t , dS et dS' sont confondus.



Le déplacement est infinitésimal, donc les particules qui auront traversé $d\vec{S}$ entre t et $t + dt$ "parce qu'elles étaient bien placées" traverseront aussi $d\vec{S}'$, mais le G contenu dans l'aire hachurée, à savoir $g\vec{\omega} \cdot d\vec{S} dt$, sera compté, en plus, négativement pour \vec{j}'_G .

Ainsi, $\delta^2 G = \delta^2 G' + g\vec{\omega} \cdot d\vec{S} dt$

Soit $\vec{j}_G \cdot d\vec{S} dt = \vec{j}'_G \cdot d\vec{S}' dt + g\vec{\omega} \cdot d\vec{S} dt$

Donc $\vec{j}_G = \vec{j}'_G + g\vec{\omega}$ (on a $d\vec{S} = d\vec{S}'$ puisque c'est la même surface)

- Méthode 2 :

Comme (R) et (R') sont en translation l'un par rapport à l'autre, on a, pour toute particule i :

$\vec{v}_i = \vec{v}'_i + \vec{\omega}$

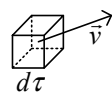
Donc, en sommant :

$\vec{j}_G d\tau = \vec{j}'_G d\tau + \sum_{i \in d\tau} \gamma_i \vec{\omega}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{gd\tau}$

- Exemples :

- Densité de flux de masse :

$\vec{j}_m d\tau = \sum_{i \in d\tau} m_i \vec{v}_i$



\vec{v} : vitesse barycentrique = $\frac{\sum_{i \in d\tau} m_i \vec{v}_i}{\sum_{i \in d\tau} m_i}$.

$$\vec{j}_m d\tau = \left(\sum_{i \in d\tau} m_i \right) \vec{v}$$

$$\text{Donc } \vec{j}_m = \frac{\sum_{i \in d\tau} m_i}{d\tau} \vec{v} = \rho \vec{v}$$

- Densité de flux de charge :

$$\vec{j}_q d\tau = \sum_{i \in d\tau} q_i \vec{v}_i$$

Si les porteurs sont identiques :

$$q_i = q, m_i = m :$$

$$\vec{j}_q = \rho_q \vec{v} = n_q \vec{v} \quad (\vec{v} \text{ barycentrique}) = \frac{\sum m_i \vec{v}_i}{\sum m_i} = \frac{\sum q_i \vec{v}_i}{\sum q_i}$$

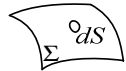
Si on a deux types de charge :

$$\vec{j}_q = \rho_{q_1} \vec{v}_1 + \rho_{q_2} \vec{v}_2 = n_1 q_1 \vec{v}_1 + n_2 q_2 \vec{v}_2.$$

B) Modélisation surfacique

1) Densité de G .

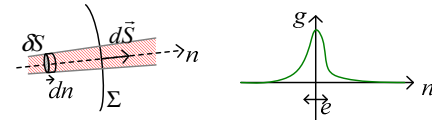
- Définition :



On considère une surface Σ , G au voisinage (très proche) de dS .

On pose alors g_s tel que $dG = g_s dS$.

- De la densité volumique à la densité surfacique :



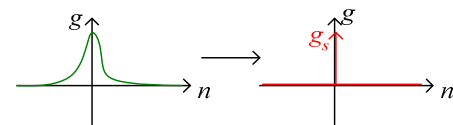
La modélisation surfacique est valable lorsqu'on est à une distance $\gg e$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g \delta\mathcal{V}(n).dn = \delta G$$

Si on a un rayon de courbure $R \gg e$:

$$\delta G = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} g dn \right) dS = g_s dS$$

$$\text{Ainsi, } g_s = \int_{-\infty}^{+\infty} g dn$$



On a alors $g = g_s \delta(n)$

$$(g_s \approx g_{\max} \times e)$$

- Validité de la modélisation :
 - Il faut une distance suffisamment grande devant e
 - Le rayon de courbure doit être aussi suffisamment important.

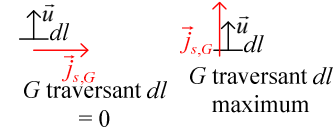
2) Densité de flux de G .

- Définition :

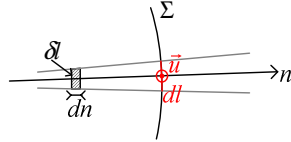


\vec{u} est unitaire, orthogonal à dl , mais dans le plan tangent à Σ en dl .

$$\delta^2 G = \vec{j}_{s,G} \cdot \vec{u} \cdot dl \cdot dt$$



- Du volumique au surfacique :



$$\delta^2 S = dn \cdot \delta l \cdot \vec{u}$$

$$\delta^2 G = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{j}_G \cdot \delta^2 \vec{S} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{j}_G \cdot \vec{u} \delta l \cdot dn \cdot dt$$

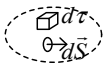
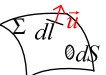
Si $R \gg e$, $\delta l \approx dl$

$$\text{Donc } \delta^2 G = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \vec{j}_G \cdot dn \right) \cdot \vec{u} dl \cdot dt$$

$$\text{Ainsi, } \vec{j}_{s,G} = \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{j}_G \cdot dn$$

$$(j_{s,G} \approx j_{\max} \times e)$$

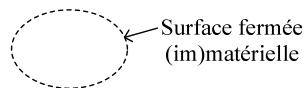
3) Récapitulatif

Volumique 	$dG = g d\tau$ $\delta^2 G = \vec{j}_G \cdot d\vec{S} dt$	$g d\tau = \sum_{i \in d\tau} \gamma_i$ $\vec{j}_G d\tau = \sum_{i \in d\tau} \gamma_i \vec{v}_i$
Surfacique 	$dG = g_s dS$ $\delta^2 G = \vec{j}_{G,s} \cdot \vec{u} dl \cdot dt$	$g dS = \sum_{i \in dS} \gamma_i$ $\vec{j}_G dS = \sum_{i \in dS} \gamma_i \vec{v}_i$

III Systèmes

A) Définitions

1) Système



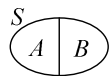
Le système délimité par la surface fermée, c'est toute la matière contenue dans cette surface.

2) Système ouvert, fermé

Si de la matière peut traverser la surface, le système est dit ouvert, sinon il est fermé.

B) Grandeurs extensives et intensives

1) Extensives



$$S = S_A \cup S_B.$$

Si $X = X_A + X_B$, la grandeur X est dite extensive.

2) Intensives

Une grandeur Y est intensive si $Y(\vec{r}, t)$ correspond à un champ (scalaire ou vectoriel).

- Exemples :

$$g = \frac{dG}{d\tau} \text{ où } G \text{ est extensif ; } g_m \text{ aussi.}$$

Température, pression...

Plus généralement, si G_1 et G_2 sont deux grandeurs extensives, $\frac{dG_1}{dG_2}$ est intensif.

Attention :

Il peut y avoir des grandeurs qui ne sont ni extensives ni intensives.

- Grandeurs intensives extérieures et intérieures :

Grandeur intensive intérieure : correspond à la grandeur en chaque point du système ; elle peut ne pas être définie à tout instant ni dans tout le système.

Grandeur intensive extérieure : correspond à une grandeur Y_{ext} du milieu extérieur au niveau de la surface du système ; dans le cadre de la thermodynamique, on suppose que ces grandeurs sont définies.

IV Flux

A) Convection, conduction (diffusion)

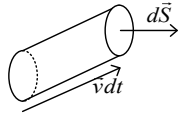
1) Exemple préliminaire

Transfert thermique :

- Par convection : liée au transport de matière (exemple : tuyau d'eau chaude, sèche-cheveux)
- Par conduction : il n'y a pas de transport de matière (exemple : barre chaude trempée dans de l'eau)

2) Flux convectif

- Définition :
Correspond au flux de G lié à un transfert global de matière.
Le flux convectif dépend du référentiel.
- Expression :



$$\delta^2 G_{\text{conv}} = g\vec{v} \cdot d\vec{S}dt \quad (\vec{v} : \text{vitesse barycentrique})$$

Donc $\vec{j}_{G,\text{conv}} = g\vec{v}$: Flux convectif.

$$\text{Pour une surface } \Sigma : \phi_{\text{conv}} = \frac{dG}{dt} = \iint_{\Sigma} \vec{j}_{G,\text{conv}} \cdot d\vec{S}$$

- Exemple :
Une fibre plastique chargée, de charge λ , se déplaçant à une vitesse \vec{v} ; on a un mouvement de convection de charge.

3) Conduction (diffusion)

- Définition :
C'est un transfert de G dans le référentiel lié à $d\tau$

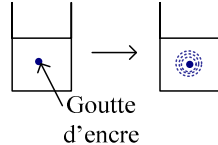
- Exemple :

- Diffusion thermique :

Pour les solides, on a un transfert par conduction

Pour les fluides, on observe plus difficilement une conduction sans observer aussi une convection.

- Diffusion de matière :



Globalement, le déplacement dans un petit volume $d\tau$ est nul (l'encre se déplace, l'eau aussi, mais globalement il n'y a pas de transfert de matière)

B) Bilan d'une grandeur extensive

1) Terme de création – terme d'échange

On considère une surface fermée, fixe ou mobile, perméable ou imperméable.

On a :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{\delta_e G}{dt} + \frac{\delta_i G}{dt}, \quad \text{où } \frac{\delta_e G}{dt} \text{ est la variation due à l'arrivée de } G \text{ depuis le}$$

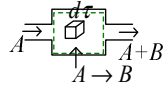
milieu extérieur, et $\frac{\delta_i G}{dt}$ est la variation interne de G .

2) Bilan à travers une surface fixe dans (R).

- Terme de création $\frac{\delta_i G}{dt}$:

$$\frac{\delta_i G}{dt} = \iiint_V \sigma_G d\tau$$

$\sigma_G(\vec{r}, t)$ s'appelle la source de G : grandeur extensive, indépendante du référentiel choisi.



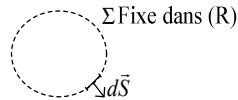
On étudie $G = n_A$.

n_A peut varier pour deux raisons :

- Réaction chimique $\delta_i n_A = \iiint_V \frac{\partial c_A}{\partial t} d\tau dt$. Donc $\sigma_G = \frac{\partial c_A}{\partial t}$

- Arrivée, départ de A .

- Terme de flux $\frac{\delta_e G}{dt}$:



$$\delta^2 G = \vec{j}_G \cdot d\vec{S} dt$$

Donc $\delta_e G = -\left(\oint_{\Sigma} \vec{j}_G \cdot d\vec{S}\right) dt$ (pour le $-$: ce qui est positif, c'est ce qui est gagné par le système).

Ainsi,
$$\frac{\delta_e G}{dt} = -\oint_{\Sigma} \vec{j}_G \cdot d\vec{S}$$

$\delta_e G$ dépend du référentiel.

- Globalement :

$$\frac{dG}{dt} = \iiint_V \sigma_G d\tau - \oint_{\Sigma} \vec{j}_G \cdot d\vec{S}$$

3) Bilan local

On a :

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_V g d\tau = \frac{d}{dt} \iiint_V g(\vec{r}, t) d\tau \underset{\substack{\text{car } V \\ \text{indépendant} \\ \text{de } t}}{=} \iiint_V \frac{\partial g(\vec{r}, t)}{\partial t} d\tau$$

Et : $\oint_{\Sigma} \vec{j}_G \cdot d\vec{S} = \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_G d\tau$ (formule de Green et Ostrogradski)

Ainsi, $\iiint_V \frac{\partial g}{\partial t} d\tau + \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_G d\tau = \iiint_V \sigma_G d\tau$

Comme c'est valable pour tout volume V , c'est valable en particulier pour

$d\tau$. Donc
$$\frac{\partial g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_G = \sigma_G$$

Remarque :

- C'est un bilan local
- La formule est indépendante de Σ et V .
- σ_G est indépendant de (R) , $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_G$ en dépend. Donc $\frac{\partial g}{\partial t}$ en dépend (mais pas g).

4) Cas des grandeurs conservatives

- Définition :

C'est une grandeur pour laquelle $\sigma_G \equiv 0$, c'est-à-dire $\frac{dG}{dt} = \frac{\delta_e G}{dt}$.

- Bilan local :

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_G = 0$$

- Exemples :

- La charge (et ce quel que soit le type de physique – quantique, classique...)

$$\delta^2 q = \vec{j} \cdot d\vec{S} dt. \text{ Donc } di = \frac{\delta^2 q}{dt} = \vec{j} \cdot d\vec{S}.$$

ρ : densité volumique de charge.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$$

- La masse (en mécanique classique)

V Equilibre et évolution des systèmes macroscopiques

A) Etat d'équilibre

1) Equilibre complet

On est à l'équilibre complet lorsque :

- Toute grandeur macroscopique est indépendante du temps $X(t), Y(\vec{r}, t)$
- $\vec{j}_G \equiv \vec{0}$ pour toute grandeur en tout point et à tout instant.

2) Etat stationnaire de non équilibre

C'est lorsque le premier critère est vérifié, mais pas le deuxième.
(Comme pour un écoulement par exemple)

3) Equilibre partiel

- Exemple : on place un bonbon à -20°C dans un bol à 25°C .



Après quelques secondes, la surface de l'eau est de nouveau plane.
 Si on attend quelques minutes, l'équilibre thermique sera atteint.
 Enfin, après quelques jours, le bonbon sera entièrement dissout dans l'eau.

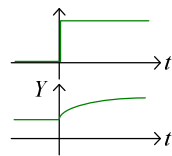
- Généralisation :

On dit qu'on est à l'équilibre partiel pour une grandeur G lorsque cette grandeur est indépendante du temps et que le flux de G est nul partout et à tout instant.

4) Temps caractéristique d'évolution d'un système

- Temps de relaxation τ du système :

Si on fait une perturbation sous forme d'échelon, le système mettra un certain temps à retourner à l'équilibre.

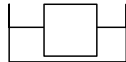


- Temps caractéristique de variation de la perturbation :

On perturbe le système avec un temps caractéristique $\theta \gg \tau$

Le système reste alors « toujours » à l'équilibre.

Si au contraire $\theta \ll \tau$, le système est alors toujours perturbé.



On fait varier la hauteur du bouchon.

Si on la fait varier doucement, l'eau reste toujours plane.

Si on la fait varier rapidement, les variables correspondant au temps caractéristique sont bloquées (ici, on ne peut pas déterminer la hauteur d'eau)

B) Transformation réversible et irréversible

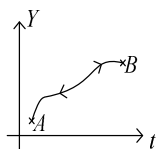
1) Définition

On considère un système macroscopique S , une transformation $A \rightarrow B$

La transformation est dite réversible pour S si la transformation inverse est possible.

- Transformation inverse :

- $B \rightarrow A$



- $\vec{j}_G \rightarrow -\vec{j}_G$ (tous les flux sont inversés)

- Possibilité de la transformation inverse :

Exemple préliminaire :

$\alpha \vdash \beta$

N molécules, macroétat : N_α, N_β .

Si $N = 1$:

$$A: N_\alpha = 1, N_\beta = 0 \rightarrow B: N_\alpha = 0, N_\beta = 1$$

La transformation inverse est possible.

Si $N = 6$:

$$A: N_\alpha = 6, N_\beta = 0 \rightarrow B: N_\alpha = 3, N_\beta = 3$$

La transformation inverse reste toujours possible, mais elle peut durer longtemps.

$$A: N_\alpha \sim 10^{23}, N_\beta = 0 \rightarrow B: N_\alpha = N_\beta = \frac{N}{2}$$

La transformation inverse est possible, mais elle a une probabilité très faible
→ on ne peut pas la considérer comme possible

2) Généralisation

La réversibilité est d'essence probabiliste (il faut que la transformation $B \rightarrow A$ ait une probabilité acceptable de se produire)

3) Critère de réversibilité

- Imagé :

On « filme » la transformation $A \rightarrow B$ (on suppose qu'on peut voir aussi les flux)

Le film passé à l'envers doit sembler possible.

Exemple :



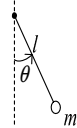
A cause des frottements (flux thermique), on voit le pendule osciller, puis s'arrêter. A l'envers, on voit le pendule commencer à osciller et l'air se refroidir petit à petit. → impossible.

- Mathématique :

On suppose qu'on a une équation d'évolution du système.

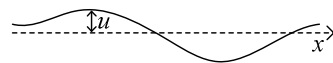
Alors $dt \rightarrow dt' = -dt$ doit donner la même équation.

Exemples :



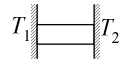
$$ml^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} = -mgl \sin \theta - f \frac{d\theta}{dt}. \text{ La transformation n'est donc pas réversible}$$

lorsqu'on prend en compte les frottements.



Une corde infinie « perturbée » par rapport à l'axe des x , sans aucun frottement. $u(x,t)$ vérifie alors l'équation $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \rightarrow$ réversible.

On considère une barre, posée entre deux sources à deux températures différentes, puis on la retire et on la laisse atteindre l'équilibre.



La température vérifie alors l'équation :

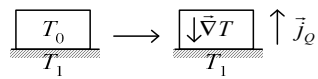
$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot \vec{\nabla}^2 T ; \text{ la transformation est donc irréversible.}$$

4) La réversibilité est une limite inaccessible

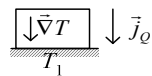
Exemple :

On veut chauffer une brique $T_0 \rightarrow T_1$, irréversiblement puis réversiblement.

1^{er} cas (irréversiblement) :

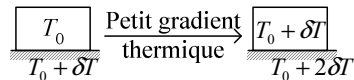


Ce qui donne, à l'envers :



Ce qui est impossible : le flux ne peut pas aller dans le même sens que le gradient de température : cela signifierait que de la chaleur passe d'un corps froid (en haut) vers un corps chaud (en bas)

2^{ème} cas (réversiblement) :



Conclusion :

Toute transformation à vitesse finie est irréversible.

Une transformation réversible est une limite idéale et prend un temps infini.

On peut en quelque sorte dire qu'il y a une antinomie entre transformation et réversible.

5) Transformation d'équilibre

On peut parler de transformation réversible lorsque le système est continûment à l'équilibre avec le milieu extérieur.

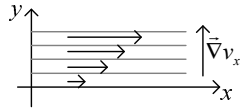
6) Causes d'irréversibilité

- Diffusion thermique (exemple : la brique précédente)
- Diffusion de matière (encre dans un verre)

Explication :

Le phénomène de diffusion vient d'un gradient de concentration ; ainsi, dans la transformation inverse, le flux de matière sera dans le même sens que le gradient.

- Conduction électrique (les charges ne peuvent pas aller dans le sens inverse dans le champ \vec{E})
- Frottement visqueux :

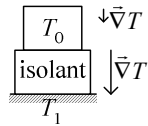


La couche supérieure va accélérer celle du dessous, qui va elle-même la ralentir et accélérer celle encore en dessous. On a donc un transfert de quantité de mouvement.

- Réaction chimique : dans ce cas on n'observe pas de gradient ; on le remplace par l'affinité chimique.
- Phénomène à hystérésis ("mémoire") :
En mécanique : frottement solide
En magnétique : bloc de fer aimanté, désaimanté, ...

Quand le système est en hystérésis, contrairement aux autres cas, il n'y a pas de condition limite pour avoir une réversibilité (pour les frottements solides par exemple, on en aura quelle que soit la vitesse du mobile)

7) L'irréversibilité est locale



Si on attend suffisamment longtemps, $T_0 \rightarrow T_1$

Si on filme uniquement la brique, on ne remarque pas le gradient de température (trop petit), et la transformation paraît réversible.

Cependant, si on filme le tout, il apparaît clairement que la transformation est irréversible.