

LP 32 : Irréversibilité

Eléments imposés : Diffusion et source d'entropie, entropie de changement d'état, surfusion de l'eau, entropie d'un gaz parfait (cf livre prepa ex : Dunod Tout en un physique PCSI-MPSI-PTSI p.886)

Niveau : L1

Pré-requis : - Définition d'un système (L1)

- 1er principe de la thermo : U, W, Q (L1)
- Transformation isochore adiabatique (L1)
- Différentielle et dérivée partielle (L1)
- Changement d'état du corps pur (L1)
- Capacité thermique (L1)

Biblio : - Physique 2ème année : BCPST-Véto, Baude

- Physique-Chimie BCPST : 1ère année, Bresson

Intro péda :

Leçon en première année de BCPST dans partie sur la thermodynamique. Cours suivant cours sur le premier principe sur système fermé et changement d'état. Ici on va introduire le 2nd principe. Cette notion sera reprise en 2ème année dans le cas des gaz et dans un cours suivant pour l'étude des machines thermiques.

Choix péda : on se limite à la première année de BCPST → uniquement phase condensée

Obj : - Connaître les causes d'irréversibilité

- connaître et savoir appliquer le 2nd principe de la thermodynamique

Difficultés : - l'entropie est une notion très abstraite qui ne peut pas être mesurée directement en TP → on va essayer de bien la définir, de faire des parallèles avec des choses qu'ils connaissent déjà.

TD : utilisation de la méthode qu'on leur donne pour calculer des entropies et savoir si une transformation est réversible ou non

Intro :

(cf diapo)

On a vu dans les précédents cours que les échanges d'énergie au sein d'un système étaient quantifiés par le premier principe qui est un principe de conservation.

Or avec ce principe, il n'y a pas de différence que l'évolution se fasse dans un sens ou dans l'autre or vous le savez, vous en avez déjà fait l'expérience, beaucoup de phénomènes ne peuvent pas revenir en arrière, on dit qu'ils sont irréversibles.

Exp : lancer une balle de tennis, elle ne revient pas dans la main

Phénomène irréversible = phénomène qui n'est pas inversé par un renversement du temps ou par une inversion des conditions initiales

I) Irréversibilité

A) Sens d'évolution

Exp : Cuve avec séparateur, on met de l'eau froide d'un côté, de l'eau chaude avec colorant de l'autre côté puis on enlève le séparateur → ça s'homogénéise

Si on remet séparateur, on ne revient pas à l'état initial.

Obs : L'évolution d'un système tend à homogénéiser le système → homogénéisation de la concentration en molécules de colorant (même couleur partout) et de la température

Sources d'irréversibilité : - inhomogénéité de grandeurs intensives
- effets dissipatifs (frottements par exemple)

Tr : Evolution spontanée du système non explicable avec le premier principe de la thermodynamique : il faut un principe non conservatif pour traduire l'irréversibilité.

B) Second principe et entropie

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée **entropie**, notée S, telle que la variation entre 2 états d'équilibre vaut : $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créée}}$

Rq : S est non conservative : pour un système isolé, on a $\Delta S = S_{\text{créée}}$

On voit que cette fonction d'état est constituée de 2 termes :

- l'entropie échangée que l'on définit comme : $\delta S_{\text{ech}} = \delta Q / T_e$ traduisant les échanges thermiques → on voit donc que l'entropie est en $J.K^{-1}$
- l'entropie créée traduisant l'irréversibilité d'une transformation ($S_c \geq 0$) :
si $S_c = 0$ → réversible ; si $S_c > 0$ → irréversible

S traduit le désordre d'un système : évolution spontanée vers l'état le moins ordonné → S max

Ainsi, le 2nd principe permet de distinguer une évolution rév d'une irréversible (le 1er ne le permettait pas), il ne prend en compte que Q (pas W) et c'est un principe d'évolution (contrairement au premier principe qui est un principe de conservation).

Tr : comme on l'a dit, S est une fonction d'état, on peut donc la relier aux autres fonctions d'état (et entre autre à U)

C) Identités thermodynamiques

Soit un système divariant, monophasé avec comme seule source de travail, les forces de pression. S et V sont 2 variables d'état indépendantes, on peut donc écrire :

$$U(S,V) \text{ tel que } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Pour une transformation isochore réversible, on a : $dU = \delta Q = T \cdot dS$

Ainsi on peut définir la **température thermodynamique** : $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$

Pour une transformation adiabatique réversible, on a $dU = \delta W = -P \cdot dV$

Ainsi on peut définir la **pression thermodynamique** : $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

On a alors la première identité thermodynamique : $dU = TdS - PdV$

Et $H = U + PV$ donc $dH = dU + PdV + VdP$

D'où la 2ème identité thermodynamique : $dH = TdS + VdP$

Tr : Avec ces identités, on a fait des liens entre U/H et S, on peut alors calculer l'entropie.

II) Application du second principe : calcul d'entropie

A) Point méthode

L'entropie étant une fonction d'état, elle ne dépend pas du chemin suivi, on peut donc toujours travailler sur un chemin (éventuellement fictif) où l'évolution est réversible pour calculer l'entropie d'un système.

Méthode : (cf diapo)

- 1) Déterminer l'état d'équilibre final : $T_f, P_f \dots$
- 2) Calculer $S_e = \int \left(\frac{\delta Q}{T_{ext}} \right)$ sur le chemin réel
- 3) Evaluer ΔS sur un chemin simple entre l'état initial et l'état final avec les identités thermo
- 4) On en déduit $S_{créée} = \Delta S - S_e$
- 5) Conclusion \rightarrow évolution réversible ou non

B) Cas d'une phase condensée

Donc on a $dU = TdS - PdV$; phase condensée, on fait approximation que $V = cste \rightarrow dU = TdS$
Et on a vu dans un cours précédent que $dU = CdT \rightarrow dS = cdT/T \rightarrow \Delta S = C \cdot \ln(T_f/T_i)$

(cf Bresson BCPST p.553) Prenons un morceau d'acier de masse $m = 100 \text{ g}$ à $T_{init} = 1000^\circ\text{C}$ dans un thermostat à $T_e = 60^\circ\text{C}$, on veut calculer l'entropie créée et si l'évolution est réversible ou non.
Et $c(\text{acier}) = 460 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ou expérience possible ???

Méthode :

- 1) Etat final : $T_f = T_e$
- 2) Calcul de $S_e = \int \left(\frac{\delta Q}{T_{ext}} \right)$, ici $T_{ext} = T_e$ et $dU = \delta Q = mcdT \rightarrow S_e = mc(T_e - T_i)/T_e$
- 3) Calcul de ΔS , ici, comme on a vu juste avant, $\Delta S = C \cdot \ln(T_f/T_i)$ avec $T_f = T_e$
- 4) Calcul de $S_{créée} = \Delta S - S_e = 68,1 \text{ J.K}^{-1}$
- 5) $S_c > 0 \rightarrow$ irréversible

Tr : on s'est limité à une transformation sans changement d'état, quelle serait alors l'entropie si il y avait eu changement d'état ?

C) Entropie de changement d'état (si on ne fait pas le III)

Lors d'un changement d'état, on a $P = cste$ pour un corps pur, on a déjà vu que l'on a $\Delta H = m l_{fus} = Q$
Avec la 2nd identité, on a $dS = dH/T$ ainsi, $\Delta S = m l_{fus} / T$

Expérience mesure de l_{fus} (eau) par calorimétrie et calcul de $S_{créée}$???

OU

(cf Bresson BCPST1 p.554)

Vidéo <https://www.youtube.com/watch?v=VNDIP6aCIAE>

Si on prend de la surfusion d'une masse $m = 250 \text{ g}$ eau à $T_i = -6^\circ\text{C}$ au départ (valeurs cf diapo)
 Avec le premier principe, on détermine la masse de glace qui va se former si $W=0$ et $Q=0$
 On trouve $m(\text{glace}) = 19 \text{ g}$.

Méthode pour calculer Scréée :

- 1) Etat final : $T_f = 0^\circ\text{C}$
- 2) Calcul de $S_e = \int \left(\frac{\delta Q}{T_{ext}} \right) = 0$ (car on suppose la transformation adiabatique)
- 3) Calcul de $\Delta S = m(\text{eau})c(\text{eau}) \ln(T_f/T_i) + m(\text{glace})l_{fus}/T_f = 0,26 \text{ J.K}^{-1}$
- 4) $S_c = \Delta S - S_e = \Delta S = 0,26 \text{ J.K}^{-1}$
- 5) $S_c > 0 \rightarrow$ irrev (on pouvait s'en douter car on ne peut pas obtenir de l'eau liquide à partir de glace à -6°C)

III) Etude d'un phénomène irréversible : la diffusion

Comme on a vu dans la première partie, la diffusion est un phénomène irréversible mais peut-on le montrer ?

On va s'intéresser à la diffusion de particules.

<https://www.youtube.com/watch?v=H7QsDs8ZRMI>

Ce phénomène est régi par une équation que l'on appelle équation de diffusion (vu en L2, cf diapo) :

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t) = \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) \quad \text{et si on « inverse le temps » :} \quad D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, -t) = -\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)(x, -t)$$

Ainsi le phénomène de diffusion est bien irréversible.

Si on fait une analyse dimensionnelle, on a : $Dn/L^2 \propto n/t \rightarrow D \propto L^2/t$

Exp : Diffusion de l'ammoniaque dans tube gradué contenant du papier pH \rightarrow mesure de D ???
 Pb car exp vraiment pas très précise et moyennement dans le sujet.

Conclusion :

cf diapo

1er principe limité à la conservation de l'énergie

2nd principe permet d'avoir le sens d'évolution

Ouverture : ce 2nd principe sera très utile pour étudier le fonctionnement des machines thermiques

Autre parties possibles :

Application aux GP (cf livres prépa)

Forces de frottements

\rightarrow Prendre un système concret : solide en mouvement à vitesse fixe v (on s'intéresse juste aux forces solides)

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{or } dV = 0) \quad \text{donc } dS = dU/T = \delta Q/T + \delta W/T$$

Ainsi on peut voir : $\delta S_c = \delta W/T$ (si travail nul \rightarrow réversible)

Forces de frottements : $\delta W = -\mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \cdot dt \rightarrow S_c = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \cdot \Delta t$

Or d'après Amontons-Coulomb, quand il y a glissement : $F = -\mu_d \|\mathbf{R}_N\| * \mathbf{v}/\|\mathbf{v}\| \rightarrow$ d'où expression de $S_c > 0$

\rightarrow Frottements créent de l'entropie \rightarrow source d'irréversibilité

(Chauffage par effet Joule)

→ Expérience de calorimétrie : bilan d'enthalpie, d'après la 2ème identité thermo :

$$dS = dH/T - VdP/T = (m_{\text{eau}} + \mu)c_{\text{eau}}dT/T$$

→ intégration → obtention de ΔS

Et $Q = 0$ donc $S_e = 0 \rightarrow \Delta S = S_c$

$$m c_{\text{eau}}(T_f - T_i) = RI^2 t \rightarrow \text{détermination de } S_c$$

Remarques :

- T_{fus} pour acier = 1500°C environ
- Pour la diffusion on peut aussi partir sur la marche aléatoire
- Lettre S pour l'entropie en l'honneur de Sadi Carnot
- Changement d'état corps simple « normal » = réversible