

LP 32 - Irreversibilité.

Niveau: L1

Prérequis

- * Energie interne - Enthalpie
- * Premier principe thermo
- * Calorimétrie
- * Détente Joule Gay Lussac
- * Grandeurs intensives / extensives
- * Fonction d'état
- * Types de transformations
- * Coefficient de Laplace

Bibliographie

PhysiQ tout-en-un PCSE - Salamito

Expérience: Cuve avec séparateur
Chauffage dans calorimètre ?

Introduction Pédago

- * Cette leçon se place au niveau licence 1, dans une grande partie sur la thermodynamique
- * Ce cours vient après un cours sur le premier principe thermodynamique et l'étude de transformation classique
- * On supposera donc que les élèves sont familiers avec le premier principe, les notions d'énergie libre et d'enthalpie
- * Par développer les exemples on aura besoin que les élèves maîtrisent le principe du calorimètre ainsi que la dette de Joule Gay-Lussac.
- * Le but de ce cours est de faire comprendre aux élèves que le premier principe ne donne pas d'informations sur le sens d'évolution d'un système, et on va chercher à introduire l'entropie aux élèves
- * On se servira de ce nouvel outil pour savoir si une transformation est réversible ou irréversible
- * La difficulté pour les élèves sera de bien comprendre ce qu'est l'entropie, mais aussi dans le déroulement des calculs.
- * Par bien comprendre le phénomène, on s'appuiera sur des exemples et des expériences. La notion d'évolution d'un système et d'irréversibilité est souvent intuitive pour les élèves car ils l'expérimentent tout le jour
- * Par aider dans la détermination de l'entropie, on donnera une méthode systématique par laquelle l'entropie crée.
- * On pourra essayer de tracer des graphiques par bien montrer les sources d'irréversibilité
- * On fera des TD sur le calcul d'entropie créée sur certains systèmes
 - ↳ sur fusion de l'eau
- * On pourra faire des TP et TD après le chapitre servant sur les machines thermiques avec des études de cycle et de rendements.

Introduction

- * Dans le cours précédent on a vu certaines transformations et on les a étudiées grâce au premier principe
- * On a pu décrire l'énergie interne dans les états initiaux et finaux
- * Mais on n'a pas d'utils pour savoir comment va évoluer le système
- * Ici on va regarder surtout des transformations irréversibles
 - ↳ ça veut dire quoi ?
- * Processus non inversable dans le temps, ni par inversion des conditions initiales.
 - ↳ Si casse un verre sur le sol, il n'est pas possible d'avoir la transformation inverse

objectif : Comprendre l'origine de l'irréversibilité et être capable de la quantifier

Transition : On va voir dans un premier temps comment évolue un système

I. Principe d'évolution

A. Sens d'évolution

- * En fait le sens d'évolution d'un système est souvent intuitif pour nous car on expérimente ces phénomènes tout les jours
- * Par exemple si je prend une cuve au j'ai de l'eau chaude d'un côté, et de l'autre de l'eau froide avec un colorant
- * Si je retire la séparation, les 2 parties vont se mélanger

↳ Exp

- * On a évolution spontanée vers l'homogénéisation du milieu
- * La cù ce phénomène est irréversible c'est que même si j'attends ou que je change les conditions je ne pourrais pas retrouver ce que j'avais au départ
- * L'irréversibilité vient de l'inhomogénéité des grandeurs intensive et des effets dissipatifs
- * Si on regarde le premier principe, il va juste nous dire que l'énergie interne du compartiment froid a augmentée, mais rien ne nous dit que cela ne peut pas se faire dans l'autre sens 

Transition : le premier principe est un principe de conservation, mais il nous faut dans ce cas un principe d'évolution.

B- Le second principe.

* Pour un système fermé on définit une fonction d'état extensive qu'on appelle l'entropie S , en $J \cdot K^{-1}$

* Physiquement elle mesure le désordre d'un système

↳ Tout système isolé évolue spontanément vers son maximum d'entropie

* On a une fonction qui nous donne l'évolution du système.

* On peut écrire la variation d'entropie entre 2 états d'équilibre:

$$\Delta S = S_{ech} + S_{ree}$$

$$\text{avec } S_{ech} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_e}$$

avec T_e la température de la source qui est à l'origine du transfert thermique.

$S_e \geq 0$ et $S_e = 0$ par transfo réversible

$S_e < 0$ par transfo irréversible



* Dans le cas précédent si on prend pour système l'eau chaude + froide, elle ne subit pas de transfert thermique avec l'extérieur

$$\text{↳ } S_e = 0$$

* Au début le système est assez ordonné, on a le colorant d'un côté et l'eau chaude et froide séparée

* A la fin on ne sait plus où sont les molécules de colorant, tout s'est mélangé, le système est plus désordonné donc $S > 0$

$$\text{↳ } S_e > 0 \Rightarrow \text{irréversible}$$

Transition: ~~L'entropie est une fonction~~ On a fait ici un raisonnement avec les mains, il serait bien de pouvoir le faire plus proprement.

↳ Par ça on définit des identités thermodynamiques

C. Identité thermodynamique

* L'entropie est une fonction d'état, on a donc l'énergie interne qui peut dépendre de S

* On choisit donc V et S comme paramètres pour décrire l'énergie interne d'un système divariant monophasé.

* Par un ~~système~~ ^{transfert} isochore réversible:

$$dU = \delta W + \delta Q = \cancel{p dV} + \delta Q$$

$$dS = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e} \Rightarrow \underline{dU = T dS.}$$

* Par notre système $U(S, V)$:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV = T dS - p dV$$

1^{ère} identité thermodynamique

* On peut faire la même chose avec l'enthalpie: $H = U + pV$

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + p dV - p dV + V dp$$

$$\underline{dH = T dS + V dp} : 2^{\text{nd}} \text{ identité thermodynamique}$$

Transition: Comme on l'a vu dernièrement, on est plus capable de donner des valeurs par l'enthalpie et l'énergie interne

↳ en voir que ces identités nous permettent de relier la création d'entropie à des grandeurs qu'on connaît

II. Utilisation du Second principe

A. Methode de resolution

- Il faut determiner l'etat initial et l'etat final
 - Faire un calcul de ΔS (on peut utiliser un chemin fictif)
 - Calculer l'entropie echangee S_{ech}
 - En deduire $S_c = \Delta S - S_{ech}$
- $\Rightarrow$ On peut conclure si la transformation est reversible ou irreversible

Transition: Vu comme ça, le principe semble simple, mais le probleme c'est de calculer ΔS

$\hookrightarrow$ On va voir comment on peut faire sur des exemples

B. Détente de Joule Gay Lussac

* Projection

* On a deux compartiments, un vide, un avec de l'air, on arrive à intuitif qu'en enlevant la séparation, le gaz va se répartir partout et qu'on ne retombera pas sur l'état initial

* On va appliquer la méthode

① Etat initial n moles de gaz dans V_0
Etat final $n = -$ " $2V_0$

② Calcul de ΔS :

• On sait que $\Delta U = W + Q = 0 + 0 = 0 = \Delta U$.

• On a donc $T_f = T_i$

• Identité thermo: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$

• Si on a un gaz parfait: $pV = nRT \Leftrightarrow \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$

$$\Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + nR \frac{dV}{V} = n \cdot C_{v,mol} \cdot \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

• On intègre

$$\int_{i}^f dS = \frac{nR}{\gamma-1} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + nR \ln \left(\frac{2V_0}{V_0} \right)$$

$= 0$

$$\Rightarrow \Delta S = nR \ln(2) > 0$$

③ Calcul de S_{ech} : $Q = 0 \Rightarrow S_{ech} = 0$

④ $S_e = \Delta S - S_{ech} = nR \ln(2) > 0$: irréversible : du à l'inhomogénéité de p au départ.

broce $nR \ln(x)$
La discussion

$= 5,76 \text{ J.K}^{-1}$ par une mole de gaz.

Transition: On a fait le calcul par des gaz, mais qu'en est-il par des phases condensées

C. Chaufrage par effet Joule

* On va étudier cette fois le chauffage d'une masse m d'eau dans un calorimètre avec une résistance chauffante.

* Expérience: lancer le chauffage, mesurer $\pm$, Δt , T_i , T_f

* On va négliger la capacité de la résistance dans le calcul

① Etat initial: eau à T_i

Etat final: eau à T_f

② Calcul de ΔS :

• Par un calorimètre: $\Delta H = W_{elec} = (m_{eau} + m_{calo}) \cdot c_{eau} (T_f - T_i) = R I^2 \cdot \Delta t$

$$\bullet \Delta S = \frac{dH}{T} + \cancel{\frac{\delta Q}{T}} = (m_{eau} + m_{calo}) \cdot c_{eau} \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} (m_{eau} + m_{calo}) c_{eau} \frac{dT}{T} = (m_{eau} + m_{calo}) c_{eau} \ln(T_f/T_i)$$

③ Calcul de S_e : $Q = 0 \Rightarrow S_e = 0$

④ $S_e = \Delta S = (m_{eau} + m_{calo}) c_{eau} \ln(T_f/T_i) > 0$: irréversible

* faire les mesures $\oplus$ incertitudes

Conclusion: On a vu dans ce cours qu'il y a des transformations qui sont irréversibles, et que cela se traduit par une augmentation de l'entropie créée.

On se sert des identités thermodynamiques pour déterminer cette entropie créée.

On verra au prochain cours que l'entropie nous permet aussi:

d'étudier les machines Thermiques