

# Fiche 32

## Irréversibilité (supérieur)

### Ressources utilisées

- TAILLET pour quelques définitions
- PÉREZ pour les énoncés et pour des exemples
- OLIVIER ?

### Pré-requis

- Premier principe de la thermodynamique [L1] ;
- Fonction d'état, énergie interne, enthalpie [L1] ;
- Thermostat ;
- Calorimétrie ;

### Éléments imposés possibles

Diffusion et source d'entropie ; détente de gaz ;

### Introduction pédagogique

**Niveau** L1/(L2) (fonction de l'élément imposé, en partie...) Le piège serait possiblement de ne traiter que des phénomènes irréversibles en L2...

Une leçon devrait pouvoir s'adapter au niveau BCPST1 ; avec l'introduction de l'irréversibilité par l'introduction « progressive » du second principe de la thermodynamique.

**Difficultés** La définition de l'entropie n'est pas évidente du tout pour les élèves lors de la première introduction...

Le meilleur moyen de leur donner un sens physique sur cette notion sera d'insister sur les comparaisons ou exemples, parfois grossier, pour forcer le trait sur la notion d'irréversibilité qui lui est liée.

Il faudra, au mieux, insister sur le fait qu'on ne calculera jamais « d'entropie » mais seulement des « variations d'entropie » sans quoi il faudrait faire intervenir le troisième principe de la thermodynamique, que nous ne prévoyons pas d'aborder dans cette leçon.

Dans les démonstrations, il faudra insister sur les variables qui sont fixées. Globalement, le thème est très « mathématiques » sans forcément qu'on souhaite autant de rigueur de la part des élèves...

**Travaux dirigés** Nombreux exemples de calculs de variation d'entropie...

**Travaux pratiques** Introduction à la thermodynamique hors équilibre : diffusion particulaire (guidé, aller vers l'évolution générale en traçant  $L^2 = f(t)$ ...)

Il s'agit d'une leçon qui se place naturellement dans une séquence pédagogique sur la thermodynamique de première année de licence, mais que l'on peut aussi envisager à un niveau plus élevé notamment si l'on souhaite y traiter les notions de thermodynamique hors équilibres avec la diffusion de particules et la diffusion de la chaleur.

**Remarque** Pour traiter la diffusion de particule :

- donner l'équation aux dérivées partielles ; faire le changement de variable + un raisonnement en ordre de grandeur,  
OU
- la traiter par la marche aléatoire ? une particule, deux cases... (mais ne permet pas tellement de parler d'entropie, si ?).

On se contentera ici d'introduire le second principe de la thermodynamique et donc la fonction d'état entropie ; quelques calculs sur des exemples simples seront faits afin de fixer les idées pour les élèves sur cette grandeur *a priori* difficile à cerner.

On utilisera la comparaison que l'on sait limitée de dire que l'entropie mesure « le désordre » d'un système physico-chimique. À un niveau supérieur, notamment L3 et complètement en dehors du cadre des classes préparatoires, on pourrait tendre vers la physique statistique et proposer plutôt l'entropie comme une mesure de l'information que l'on possède sur un système...

En cours, on traitera donc en première partie le second principe de la thermodynamique, que l'on introduit après avoir mis en évidence les limites du premier principe, qui n'est qu'un principe de conservation. La deuxième partie du cours sera axée sur [dépend de l'élément imposé !] des exemples de phénomènes irréversibles...

## Introduction

### Projection

Définition de « Irréversible »,

Qualifie un phénomène ou un processus qui n'est pas inversé par un renversement du temps ou par une inversion des conditions initiales. Immeubles qui s'effondrent... en renversant le temps !

**Remarque** L'objectif de la leçon sera de tendre vers cette définition : *Thermodynamiquement, qualifie l'évolution d'un système isolé dont l'entropie augmente au cours du temps.*

source : TAILLET.

On saisit bien que lorsqu'un immeuble s'effondre, on ne peut pas spontanément revenir en arrière comme on le ferait simplement en inversant le temps dans une vidéo...

Un autre exemple, moins violent : mélange d'eau chaude et d'eau froide dans un calorimètre, relever la température... on atteint une température « finale », c'est ce qu'on a vu précédemment avec le premier principe de la thermodynamique, mais peut-on revenir en arrière ?

Comment caractériser un tel processus ou phénomène dit « irréversible » ? C'est l'objet de la leçon d'aujourd'hui ! Différents outils, dont le second principe de la thermodynamique, que l'on va énoncer dans les prochaines minutes.

**Objectifs** Savoir énoncer et comprendre les conséquences du second principe de la thermodynamique ; savoir caractériser un phénomène irréversible.

**Remarque** Se noter dans un coin la définition du TAILLET de « réversible » :

Qualifie une évolution ou un processus invariant par renversement du temps ; *qualifie une transformation thermodynamique quasistatique qui vérifie deux conditions :*

- *provoquée par une série de modifications des conditions extérieures, elle peut être effectuée en sens inverse en soumettant le système aux modifications inverses ;*
- *à l'issue de cette transformation inverse, l'extérieur doit alors lui aussi revenir dans le même état qu'au début.*

*Si l'une au moins de ces conditions n'est pas vérifiée, la transformation est dite irréversible.*

## 32.1 Vers le second principe de la thermodynamique

### 32.1.1 Les limites du premier principe de la thermodynamique

**Expérience** Mise en évidence d'un sens d'évolution, d'une flèche du temps. Mélange d'eau chaude colorée et d'eau froide dans une cuve initialement séparée en deux compartiments. On enlève la séparation ; on observe une homogénéisation... pourtant, ce que l'on observera jamais, c'est un retour à la situation initiale, comme on l'a intuité pour les immeubles qui s'effondrent. (homogénéisation de la matière ET de la chaleur : faire très attention à séparer les deux au moins à l'oral, se préparer aux questions...)

Le premier principe

#### Projection

que l'on rappelle sur slide : Il existe une fonction d'état, extensive, appelée énergie libre, telle que pour un système macroscopiquement au repos, on a :

$$\Delta U = W + Q \quad (32.1)$$

ou en écriture différentielle

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (32.2)$$

nous permet de trouver la température du système à l'état final (lorsqu'un nouvel état d'équilibre est atteint...) :

$$T_f = \dots \quad (32.3)$$

Très bien... mais on a ici rien qui interdit le système de revenir à son état initial : aucune indication sur la flèche du temps, sur le sens d'évolution...

**Remarque** Essayer de faire sentir que le premier principe montre une différence entre ce qu'est un travail et un transfert thermique alors qu'ils ont une même dimension : cette différence est censée être soulignée par le second principe.

### 32.1.2 Énoncé(s) du second principe de la thermodynamique

**Histoire** Les énoncés du second principe de la thermodynamique : CLAUDIUS en 1850 → KELVIN en 1852 → PRIGOGINE en 1950. Les premiers énoncés concordent avec les réflexions menées au début de l'ère industrielle, au début du XIX<sup>me</sup> siècle : étude des machines thermiques (que l'on verra dans le cours prochain).

L'énoncé du second principe par PRIGOGINE est :

Pour tout système fermé, il existe une fonction des variables d'état, extensive, non conservative, appelée entropie  $S$  telle que sa variation, entre deux dates successives  $t_1$  et  $t_2 > t_1$ , s'écrive :

$$\Delta S = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{\int \frac{\delta Q}{T}} + S_{\text{créée}}, \quad (32.4)$$

où  $S_{\text{créée}} \geq 0$ , égalité dans le cas d'une transformation réversible ;  $S_{\text{échange}} = 0$  dans le cas d'un système isolé.

**Remarque** À noter que la température  $T$  est censée être :  $T_S$  est la température en chaque point de la surface fermée  $S$  qui délimite le système.

$$\Delta S = \underbrace{S_{\text{échange}}}_{\int \frac{\delta Q}{T_S}} + S_{\text{créée}}. \quad (32.5)$$

Quelques éléments de précision sont donnés dans le PÉREZ p. 104 : le système est supposé suffisamment petit pour que la température sur la frontière puisse être considérée comme uniforme + la température sur la surface s'identifie à la température « absolue » définie à partir de l'équation des gaz parfaits.

Aussi, la température utilisée ici peut être identifiée à la température absolue des gaz parfaits, cf. PÉREZ, p. 108.

Ici, on note avec cet énoncé, que l'on peut trouver la dimension de la fonction d'état entropie : l'entropie s'exprime en  $\text{JK}^{-1}$ .

**Histoire** Le mot entropie a été introduit par CLAUSIUS ; il est formé à partir de la racine grecque *trope*, qui signifie « changer de direction », racine qu'il a rapproché phonétiquement du mot « énergie », arrivant à « l'entropie ».

**Remarque** Pour les énoncés historiques du second principe, cf. PÉREZ, p. 105.

Il s'agit d'une quantité qu'il n'est pas facile de comprendre, ou de mesurer... en fait, on pourra voir l'entropie comme une mesure ou une estimation du « désordre » d'un système. Lors d'une évolution spontanée, le désordre globale doit augmenter, c'est ce qui est traduit par la positivité de l'entropie créée.

### 32.1.3 Vers une expression de l'entropie ?

Le premier principe de la thermodynamique donne que :

$$dU = \delta W + \delta Q, \quad (32.6)$$

où l'on sait que  $\delta W = -pdV$ .

**Remarque** On utilise  $d$  pour les fonctions d'états (ce qui correspond en mathématiques à une différentielle totale exacte) et  $\delta$  pour les quantités échangées (ce qui correspond en mathématiques à des formes différentielles : les préfacteurs des termes en  $d$  ne sont pas forcément des dérivées partielles).

Alors, on peut appliquer le second principe de la thermodynamique entre deux états infiniment proche, entre lesquels s'opère une transformation réversible ( $\delta S_{\text{créée}} = 0$ ) tel qu'on a :  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ .

On arrive alors à ce qu'on appelle la première identité thermodynamique :

$$dU = TdS - pdV. \quad (32.7)$$

**Remarque** Très très très glissant d'y arriver comme ça : d'après certains, c'est faux... Il faut simplement écrire que la fonction d'état  $U$ , fonction des variables d'états  $S$  et  $V$ , est différentiable et que sa différentielle totale exacte est :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV, \quad (32.8)$$

où les dérivées partielles sont égales respectivement à  $T$  et  $-p$ . On pourrait éventuellement la donner comme ça, et y revenir en discussion/question...

Il faut surtout comprendre que l'identité thermodynamique est écrite dans le second principe, puisqu'on postule l'existence de la fonction d'état  $S$ .

On peut alors exprimer la différentielle de l'entropie de telle sorte que :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \quad (32.9)$$

**Remarque** On pourra au besoin développer les identités thermodynamiques suivantes et/ou parler de l'entropie d'un gaz, d'un liquide, d'un solide (de plus en plus grande).

## 32.2 Description d'un phénomène irréversible

### 32.2.1 Exemples et mises en évidence

Comment quantifier cette irréversibilité ?

### 32.2.2 Méthode de calcul

Calcul sur un chemin réversible (possible car : entropie est une fonction d'état !) et calcul de l'entropie d'échange ; soustraction donne l'entropie créée !

Et/ou

Calcul de l'entropie par application de l'identité thermodynamique... (pour les phases condensées par exemple.)

### 32.2.3 Création d'entropie pour une phase condensée

Situation : on place un morceau de cuivre « chaud », de masse  $m = 1$  kg, à une température  $T_{\text{Cu}}$  dans un lac d'eau « froide », à une température  $T_0$ . Peut-on calculer la variation d'entropie créée lorsqu'on met en contact les deux systèmes ? L'entropie créée ?

On sait que l'entropie créée  $S_{\text{créée}}$  est supérieure ou égale à 0... mais *a priori*, rien ne nous dit que la transformation est réversible.

Système : { cuivre } ; le cuivre est une phase condensée, on peut alors considérer que sa variation de volume est nulle,  $dV = 0$  pendant la transformation.

Commençons par calculer la variation d'entropie entre l'état initial (cuivre à sa température initiale) et l'état final (cuivre à la température du thermostat, l'eau). On peut réécrire l'identité fondamentale :

$$dS = \frac{1}{T}dU, \quad (32.10)$$

et l'on sait que pour une phase condensée,  $dU = CdT = mcdT$  (avec valeur de  $c$  :  $c = 385 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) donc :

$$dS = mc \frac{dT}{T}, \quad (32.11)$$

que l'on intègre facilement !

$$\Delta S = mc \ln \left( \frac{T_0}{T_{\text{Cu}}} \right) \quad (32.12)$$

**Remarque** Relation censée être connue/au programme de BCPST ?

On calcule enfin l'entropie échangée, comme si l'on était sur un chemin réversible :

$$S_{\text{échangée}} = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta U}{T_0}, \quad (32.13)$$

en considérant que les travaux sont nuls.

**Remarque** Température de la surface, température du thermostat !

Pour la phase condensée qu'est le cuivre, on a  $\Delta U = mc\Delta T = mc(T_0 - T_{\text{Cu}})$  ce qui amène à

$$S_{\text{échangée}} = mc \frac{T_0 - T_{\text{Cu}}}{T_0}. \quad (32.14)$$

On peut alors exprimer l'entropie créée lors de la transformation :

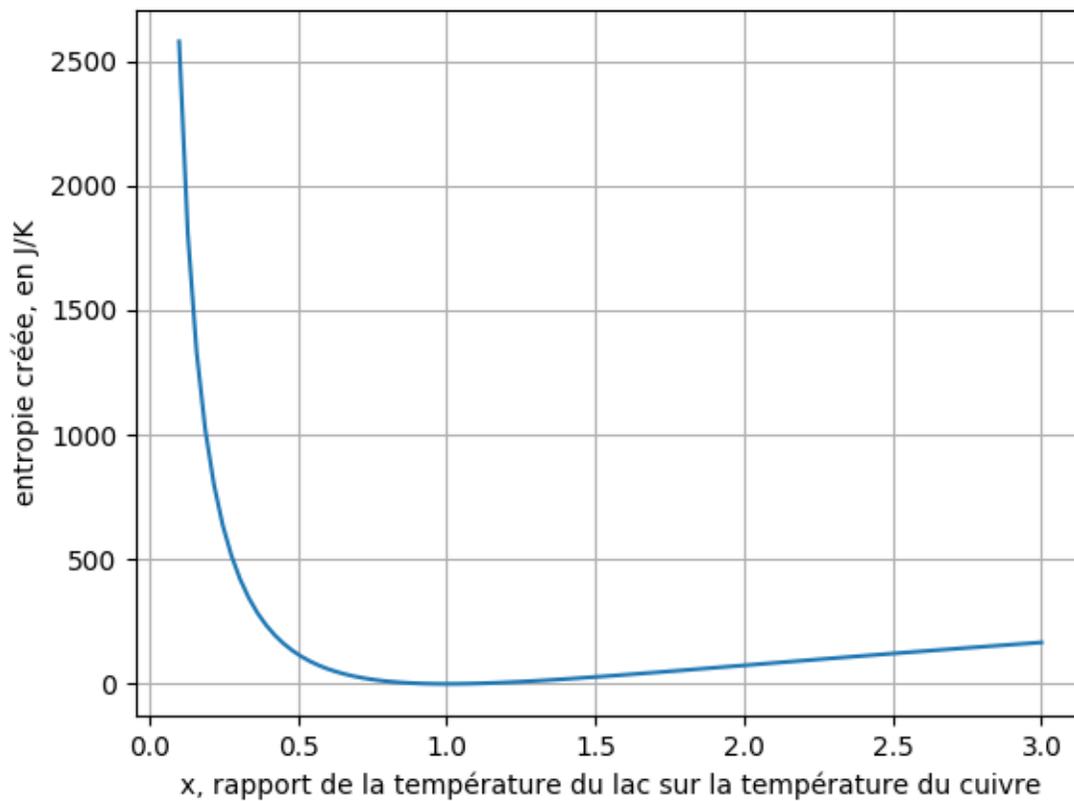
$$S_{\text{créée}} = mc \left[ \ln \left( \frac{T_0}{T_{\text{Cu}}} \right) - \frac{T_0 - T_{\text{Cu}}}{T_0} \right], \quad (32.15)$$

ou encore, en posant  $x = \frac{T_0}{T_{\text{Cu}}}$ ,

$$S_{\text{créée}} = mc \left[ \ln(x) - \left(1 - \frac{1}{x}\right) \right]. \quad (32.16)$$

Projection

Traçons cette fonction à l'aide de Python.



### 32.2.4 Détentes de gaz

Calcul sur un chemin réversible pour un gaz parfait se fait *facilement*.

Globalement, se référer au PÉREZ p. 109 pour les variations d'entropie d'un gaz parfait.

### 32.2.5 À propos de la diffusion de particules...

**Remarque** Hors programme de première année! Touche à la thermodynamique hors équilibre, donc le programme de deuxième année (même dans les filières PC).  
On s'intéresse alors à une étude de l'équation de diffusion, donnée, en montrant que l'équation change par inversion du temps; et en faisant un raisonnement par ordre de grandeur...  
Se traite plus éventuellement en élément d'ouverture vers les cours de deuxième année, avec une passerelle par les travaux pratiques.

### 32.2.6 Entropie de changement d'état

*Cf.* fiche de Thibault GIAUFFRET et GRÉCIAS, Compétence Prépa, BCPST1. Cas d'une transformation réversible!

## Conclusion

**Remarque** Parfaite dans le PÉREZ, p. 120.  
Résumée seulement ici.