

# LP.33 Irréversibilité

Naia

| **Élément imposé** – Détente de Joule Kelvin

**Niveau :** L1

**Pré-requis :**

- 1er pp de la thermo
- Notion de gaz parfait
- Fonction d'état
- Transformation réversible
- Transformation adiabatique

**Difficultés :**

- Notion abstraite
- Définir un système

**Activité :**

- TD : retrouver l'expression de l'entropie d'un gaz parfait
- TP : Déterminer la variation d'entropie d'un système lors d'un changement d'état

**Biblio :**

- PCSI de la Baume
- Hecht
- Chimie<sup>3</sup>

## Plan proposé

1	Vers un principe d'évolution . . . . .	2
1.1	Second principe de la thermodynamique . . . . .	2
1.2	Identités thermodynamiques . . . . .	2
2	Mesure expérimentale de l'entropie d'un système en phase condensée . . .	3
2.1	. . . . .	3
3	Entropie d'une phase gaz . . . . .	3

## Intro pédagogique

**Objectifs :**

- Connaître et savoir appliquer le 2nd pp de la thermo
- Comprendre la notion d'entropie

Cours précédent : machine thermique

Evaluation diag Wooclap

Faire des analogies avec des systèmes du quotidien

## Leçon

### Intro

[Masse d'eau chaude pesée, température mesurée]

Imaginez que vous faites cuire des pâtes, sirop de menthe dans la casserole. Comment faire ? Possible de regrouper les pâtes hors de la menthe ? Non, procédé irréversible.

Transformation irréversible : Processus qui ne peut pas être inversé par inversion temporelle ou par une inversion des conditions initiales

On peut imaginer des effets dissipatifs, ou de la diffusion par exemple

Comment prévoir ? On introduit une nouvelle fonction d'état l'entropie !

## 1 Vers un principe d'évolution

### 1.1 Second principe de la thermodynamique

A tout système thermodynamique sera associé une fonction d'état extensive appelée entropie (S)  $J.K^{-1}$

Colorant dans l'eau : [Chimie<sup>3</sup>] évolution aléatoire

2 barres solides mises en contact : [Chimie<sup>3</sup>] évolution vers une homogénéité de la température (cas du début avec la menthe)

Éléphant qui rentre dans un magasin de porcelaine = désordre.

On peut interpréter S comme le désordre. On évolue vers une augmentation désordre

2nd principe : Un système fermé va évoluer **spontanément** vers l'augmentation de l'entropie :  $\Delta S_0$

$$\Delta S = S_{cre} + S_{change}$$

Entropie créée toujours positive ou nulle

$$\text{Entropie échangée } \delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_c} \quad (T_c \text{ température extérieure})$$

### 1.2 Identités thermodynamiques

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

Possibilité de prendre n'importe quel chemin (fonction d'état). On peut choisir un chemin irréversible comme un chemin réversible.

Dans le cas d'un chemin réversible :  $\delta Q = TdS$

On peut donc écrire l'énergie interne du système :  $dU = TdS - PdV$ , soit  $dS =$

$$\frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV : \text{Première identité thermodynamique}$$

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dP : \text{Seconde identité thermodynamique}$$

## 2 Mesure expérimentale de l'entropie d'un système en phase condensée

Méthode :

- Définition du système
- Détermination de l'équilibre final du système
- Remonter à la variation de l'entropie à l'aide des identités thermo
- Remonter à la valeur et au signe de  $S_{cre}$
- Conclure sur la nature de la transformation

### 2.1

[Manip quantitative : Mesurer la masse d'eau chaude et la masse d'eau froide, températures et masses connues. Mélanger et attendre l'état d'équilibre]

- Système global : eau chaude + eau froide
- Système 1 : eau froide  $m_1 = 324.29\text{g}$ ,  $T_1 = 293.65\text{ K}$
- Système 2 : eau chaude  $m_2 = 150\text{g}$ ,  $T_2 = 349.15\text{ K}$

Etat d'équilibre :  $T_f = 307\text{ K}$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Volume constant :  $\Delta S_1 = \frac{1}{T} \Delta U$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} m_1 C_{eau} \frac{dT}{T} = m_1 C_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

Entropie corrigée avec le calorimètre :  $\Delta S_1 = (\mu + m_1) C_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$

$$\Delta S_2 = m_2 C_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_2 C_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) + (\mu + m_1) C_{eau} \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right)$$

Ici pas d'échange ( $Q=0$ ) donc l'entropie est créée :  $\Delta S = S_{cre} = 7 \pm 6\text{ J.K}^{-1} > 0$   
[calcul sur regressi et gum]

## 3 Entropie d'une phase gaz

[Image Détente de Joule Kelvin]

Hypothèses :

- Ecoulement lent ( $P_1, P_2, T_1, T_2$  uniformes)
- Régime stationnaire
- Unidimensionnel
- Energies pot et cin constantes

Bilan d'énergie pour un système ouvert (premier principe sur le système fermé qui se déplace). Variation d'énergie :  $\Delta U_{i-f} = U_2 + U_0 - (U_1 + U_0) = U_2 - U_1$

$$\Delta U_{i-f} = Q + W = W = -P_1(0 - V_1) - P_2(V_2 - 0)$$

Donc  $U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$  soit  $H_1 = H_2$  isenthalpique

$$\Delta S = - \int_i^f \frac{V}{T} dP \text{ (selon la deuxième identité thermo, en isenthalpique). Donc } \Delta S = nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Discussion sur la variation de Pression, entropie négative impossible

## Conclusion

## Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>terminale 1er pp ?</i>	Spé scientifique , forme usuelle, pour un système fermé. Seulement le travail des forces de pression
<i>2nd pp en secondaire</i>	Donner une intuition, avec des exemples, et le point clé irréversibilité (pas de le premier pp)
<i>Un système fermé peut avoir entropie qui diminue ?</i>	Différence entre isolé et fermé
<i>G utilisé ?</i>	T et P fixés facile, Fixer l'entropie plus compliqué
<i>Différence micro entre W et Q</i>	
<i>Q chaleur ?</i>	Ne pas confondre chaleur et chaud : Q = transfert d'énergie thermique
<i>Quasi statique</i>	On passe par plusieurs états d'équilibre, donc par inversion temporelle on peut reprendre les mêmes chemins
<i>Exemple de réaction QS</i>	Piston lent
<i>Diffusion irréversible ?</i>	Inversion temporelle impossible, dérivée première dans l'équation
<i>Qui pour S ?</i>	Carnot (second principe en inégalité de thermo), Clausius Boltzmann
<i>VP : question sur les opinions politiques</i>	Pas le moment de poser la question en cours. Pas le droit de donner une opinion politique. Donner des sources très différentes. Orienter vers le prof d'histoire géo, SES

---

## Debrief

S est une fonction d'état, extensive, qui n'est pas une grandeur conservative

On peut compléter le calcul d'entropie en revenant sur le 1er pp et en faisant intervenir le chauffage Joule dans le rapport des températures

On peut montrer l'irréversibilité de la diffusion :

- A partir de l'équation (en inversant le temps on a pas la même)
- On peut la calculer (calcul compliqué sur ce document <https://perso.ens-lyon.fr/valentin.herault/fichiers/LP/DT-LP.pdf>)