

LP 34 : Irreversibilité

Niveau: Supérieur

- Prérequis:
- Premier principe de la thermo: énergie interne, travail, transfert thermique (L1)
 - Définition d'un système (L1)
 - Différentielle et dérivée partielle (L1)
 - 1^{er} et 2^{ème} loi de Joules (L1)

Intro: → Irreversibilité introduite en BCFST1 pendant le cours sur le second principe de la thermo. Puis notion reprise en BCFST2 avec l'introduction du calcul dans le cas des gaz.

→ Choix: on se place uniquement au niveau première année et on se limite au matière condensée.

→ Avant: 1^{er} principe et calcul de U , W et Q .

→ Après: machine thermique.

→ Difficulté: l'entropie ne peut pas être mesurée en TP comme l'énergie interne ⇒ notion peu concrète

Solution: on l'aborde d'un point de vue qualitatif avec les phénomènes de transport (même si ils ne s'ont pas encore vu en détail)

Objectif: appréhender la notion d'irreversibilité et introduire le ^{2^e} principe

TD: calcul et expression dans le cas de transformations réversibles, isochore, cycliques...

Intro: → Premier principe ⇒ échange d'énergie au sein du système
Mais la réaction peut se faire dans les 2 sens ⇒ même bilan
entre les 2 états considérés.

→ Pb: les transformations sont souvent irréversibles et ont un
sens d'évolution: pas traduit par le 1^{er} principe!

→ Définition: irréversible = phénomène qui n'est pas inversé par
un renversement de temps ou une inversion des conditions initiales.

Objectifs: - Connaître les causes d'irréversibilité
- Connaître et appliquer le second principe de la
thermo.

1 - L'irréversibilité

A) Sens d'évolution et cause d'irréversibilité

Expérience: Cuvé avec séparateur étanche:

- un côté avec eau chaude
- un côté avec eau froide + colorant bleu.

⇒ évolution spontanée:

- le colorant se disperse dans toute la cuve
- une température finale intermédiaire.

→ On ne verra pas l'évolution dans l'autre sens même si on
remet le séparateur

→ Animation et vidéos sur la diffusion

→ sources d'irréversibilité:

- inhomogénéité des grandeurs intensives
- effets dissipatifs.

Tr: Evolution d'un système non explicable par le premier
spontanée

principe. Il faut un principe non conservatif pour traduire
l'irréversibilité

B) Le second principe de la thermodynamique.

→ Rappel du premier principe

→ Entropie S ($J \cdot K^{-1}$): fonction d'état non conservative

Énoncé du second principe: $dS = \underbrace{\delta S_{\text{éch}}}_{\text{échange thermique}} + \underbrace{\delta S_c}_{\geq 0}$ et $\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T}$
↳ irréversibilité

- $S_c > 0 \Rightarrow$ réaction irréversible

- $S_c = 0 \Rightarrow$ réaction réversible.

→ Pour un système isolé: $\Delta S = S_c \geq 0$

→ S traduit le désordre d'un système: évolution spontanée vers l'état le plus désordonné d'entropie maximale.

Tr: l'entropie étant une fonction d'état, U dépend directement de celle-ci.

C) Les identités thermodynamiques.

→ Hypothèses: - système divariant monophasé
- pas d'autre source de travail que des forces de pression.

→ S et V sont des variables d'état indépendantes:

$$U(S, V) \Rightarrow \underline{dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - PdV} \quad \text{1}^{\text{er}} \text{ identité}$$

$$H = U + PV \text{ donc } dH = dU + PdV + VdP \Rightarrow \underline{dH = TdS + VdP} \quad \text{2}^{\text{eme}} \text{ identité}$$

Tr: les identités permettent de faire le lien entre U et S . Elles sont un outil pour le calcul de l'entropie.

II - Application du second principe.

A) Cas des phases condensées

→ Approximation: $V \approx \text{cte}$

$$\text{Donc } dU = TdS \quad \text{donc } dS = \frac{C dT}{T}$$

→ Approximation: C ne dépend pas de T

$$\text{Entre 2 états d'équilibre: } \Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

→ Bilan dans le cas d'acier dans un thermostat :

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_f}{T_i} = mc \ln \frac{T_e}{T_i} \quad \text{et} \quad S_{\text{éch}} = mc \frac{T_e - T_i}{T_e}$$

$$\text{Donc } S_c = mc \left[\ln \frac{T_e}{T_i} - \frac{T_e - T_i}{T_e} \right]$$
$$= 68,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

AN: $m = 100 \text{ g}$
 $T_e = 60^\circ\text{C}$
 $T_i = 1000^\circ\text{C}$
 $c = 460 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

BRESSON BCPST 1
p. 553

Tr: On s'est limité à des cas n'impliquant pas de changement d'état.

B) Entropie de changement d'état

→ Changement d'état entre 2 phases condensées à T :

$$\Delta U = m l_{\text{fus}}$$

$$\Delta S = \frac{m l_{\text{fus}}}{T}$$

avec l_{fus} la chaleur latente massique du changement d'état

→ surfusion de l'eau: BRESSON BCPST 1 p. 554

- adiabatique donc $S_{\text{éch}} = 0$

$$- \Delta S = S_c = m c_e \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \frac{m l_{\text{fus}}}{T_f} = 0,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

Conclusion: → Réactions sont irréversibles (sources)

→ 1^{er} principe limité à la conservation d'énergie

→ 2^{eme} principe ⇒ sens d'évolution (Expression)

Ouverture: Principes indispensables pour l'étude des machines thermiques.

Biblio: - BRESSON BCPST 1

- GRECIAS BCPST 2 (bleu et rose)

- HPrépa thermo 1^{er} année MPSI, PCSI, PTSI