

LP 32 – Irréversibilité

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 31 mai 2020

Merci à Joachim Galiana et Estelle Meyer pour leur précieuse aide.

Mots-clé : irréversibilité, second principe de la thermodynamique, entropie.

Niveau : BCPST 1

Pré-requis :

- Fonctions d'état : énergie interne et enthalpie [BCPST 1]
- Premier principe de la thermodynamique (énoncé, calorimétrie) [BCPST 1]

Bibliographie :

- Taillet, *Dictionnaire de physique* [Niveau : **]
- Bresson, *Physique-chimie BCPST 1^{re} année*, chap. 23 [Niveau : *]
- Salamito, *Physique tout-en-un PCSI*, chap. 25 [Niveau : **]
- Pérez, *Thermodynamique. Fondements et applications* [Niveau : ***]

Plan proposé

I - Vers une nouvelle fonction d'état : l'entropie	3
A/ Les limites du premier principe	3
B/ Enoncé du second principe	3
C/ Identités thermodynamiques	4
II - Description d'un phénomène irréversible	4
A/ Méthode de résolution	4
B/ Création d'entropie dans une phase condensée	5
C/ Chauffage par effet Joule	5

Liste de matériel

Exemple introductive

- Bouilloire ;
- Permanganate de potassium (ou colorant alimentaire) et pipette Pasteur ;
- Cuve en verre ;
- lame de verre de largeur égale à celle de la cuve pour pouvoir constituer une paroi séparatrice.

Introduction pédagogique

Le premier principe de la thermodynamique vient d'être présenté aux élèves comme un principe de conservation de l'énergie. On présente ensuite le second principe comme un principe d'évolution, qui permet de dire si une transformation est réversible ou non.

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.

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 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.
- Dans les démonstrations, il faudra insister sur les variables qui sont fixées.

Exemples de TD : calcul de variations d'entropie, détermination du caractère réversible ou non d'une transformation.

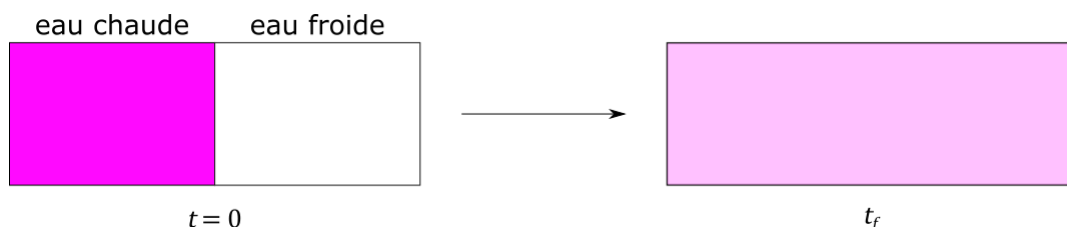
Exemple de TP : diffusion particulaire dans un tube.

Introduction

Définition – Irréversible : qualifie un phénomène ou un processus qui n'est pas inversé par renversement du temps ou par inversion des conditions initiales.

Dans la vie quotidienne, on sait que l'effondrement d'un immeuble est irréversible : il ne peut spontanément se reconstruire après sa chute. Il existe bien d'autres phénomènes irréversibles en physique.

Expérience – Initialement, on place de l'eau chaude colorée et de l'eau froide dans deux compartiments séparés par une paroi. Lorsque l'on retire la paroi, on observe une homogénéisation (des températures et de la couleur). Si on remet la paroi, on ne peut spontanément pas revenir à la situation du début de l'expérience.



Pour caractériser les phénomènes irréversibles, on va définir un second principe de la thermodynamique, qui est un principe d'évolution de la transformation.

Objectifs – Enoncer le second principe de la thermodynamique.
Caractériser un phénomène irréversible.

I - Vers une nouvelle fonction d'état : l'entropie

A/ Les limites du premier principe

On considère l'expérience de l'introduction. Le premier principe de la thermodynamique nous permet de calculer la température du mélange à la fin de la transformation. Pour cela, on considère le système constitué des deux compartiments initialement et on peut supposer que l'ensemble est calorifugé. Il suffit donc de connaître les températures initiales des deux compartiments pour déterminer la température finale du mélange : la connaissance seule des états initial et final suffit pour résoudre le problème.

Cependant, le premier principe ne permet pas de déterminer comment le système va évoluer, ni si la transformation est irréversible.

B/ Énoncé du second principe

Il existe divers énoncés du second principe (voir Pérez (p. 105)). On retiendra l'énoncé suivant :

Définition – Second principe de la thermodynamique : Il existe une fonction d'état extensive appelée **entropie** et notée S , dont les variations vérifient :

$$\Delta S = S_c + S_e \quad (1)$$

où $S_e = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ est l'**entropie d'échange** et $S_c \geq 0$ l'**entropie créée**.

On peut réécrire le second principe sous forme différentielle :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c \quad (2)$$

Remarque – On parle souvent de second principe de la thermodynamique, mais il en existe un troisième (l'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle). On devrait plutôt parler de "deuxième principe de la thermodynamique".

On remarque ainsi qu'on ne peut calculer qu'une **variation** d'entropie. Cette fonction d'état permet de **quantifier le "désordre"** d'un système. Ainsi, pour un même corps pur, l'entropie molaire du solide est toujours inférieure à celle du liquide, elle-même inférieure à celle du gaz.

Spontanément, le désordre et donc l'entropie ont toujours tendance à augmenter, ce qui fait que l'évolution d'un système se fait dans le sens où $\delta S_c \geq 0$. C'est pourquoi dans l'exemple introductif on voit l'eau chaude (la couleur) se déplacer davantage que l'eau froide. Puisque son agitation thermique est plus grande, son désordre et son entropie sont également plus grands.

On introduit alors une nouvelle définition de l'irréversibilité dans le cadre de la thermodynamique :

Définition – Irréversibilité : évolution d'un système isolé ($Q = 0$) dont l'entropie augmente au cours du temps : $S_c > 0$.

On a également qu'une transformation est **réversible** si et seulement si $S_c = 0$.

C/ Identités thermodynamiques

Définition – Première identité thermodynamique : pour un système au repos, monophasé et fermé, dont la composition ne varie pas,

$$dU = TdS - PdV \quad (3)$$

On identifie aux dérivées partielles, ce qui permet de définir la température et de la pression :

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V ; P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \quad (4)$$

Définition – Deuxième identité thermodynamique : pour un système au repos, monophasé et fermé, dont la composition ne varie pas,

$$dH = TdS + VdP \quad (5)$$

Pour l'obtenir, on utilise le fait que $H = U + PV$. On peut alors redéfinir la température et le volume d'un système :

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_P ; V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_S \quad (6)$$

II - Description d'un phénomène irréversible

A/ Méthode de résolution

Pour déterminer le caractère réversible ou non d'une transformation, on peut appliquer la démarche suivante :

1. Définition du système ;
2. Détermination de l'état d'équilibre final du système ;
3. Calcul de ΔS sur un chemin fictif réversible à l'aide des identités thermodynamiques (on peut agir ainsi car l'entropie est une fonction d'état) ;
4. Calcul de S_c à l'aide du premier principe et de sa définition ;
5. Déduction de S_c à l'aide du second principe ;
6. Conclusion sur la nature de la transformation.

B/ Création d'entropie dans une phase condensée

On place une barre de cuivre de température T_1 dans un bain thermostaté à la température $T_0 < T_1$. La température de la barre de cuivre diminue alors. Cette transformation est-elle réversible ?

Intuitivement oui, mais on peut le démontrer :

1. On étudie le système {barre de cuivre} ;
2. A l'état final, la barre de cuivre a la même température T_0 que le thermostat ;
3. Le volume de la barre de cuivre est constant au cours de la transformation puisqu'il s'agit d'une phase condensée. On utilise donc la première identité thermodynamique : $dU = TdS$.

Puisque le système est une phase condensée, on peut exprimer sa variation d'énergie interne : $dU = mcdT$. On a alors :

$$dS = \frac{dU}{T} = mc \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S = mc \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \quad (7)$$

4. On utilise le premier principe pour déterminer $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{dU}{T_0} = mc \frac{dT}{T_0}$. Donc

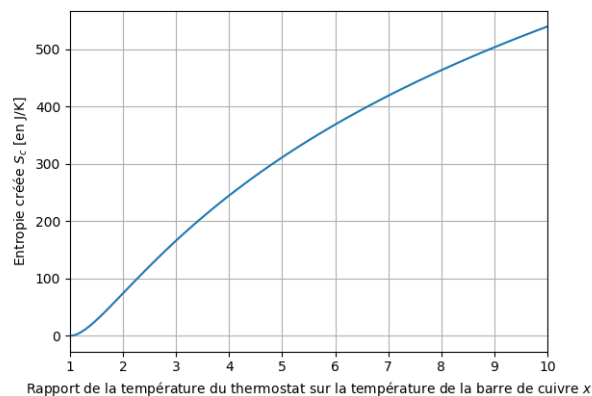
$$S_e = m c \frac{T_0 - T_1}{T_0} \quad (8)$$

5. On en déduit l'expression de l'entropie créée :

$$S_c = \Delta S - S_e = mc \left[\ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) - \frac{T_0 - T_1}{T_0} \right] = mc \left[\ln x - \left(1 - \frac{1}{x} \right) \right] \quad (9)$$

avec $x = \frac{T_0}{T_1}$.

| Script Python – Evolution de l'entropie pour différentes valeurs de x .



6. L'entropie créée est toujours positive. La transformation est bien spontanée, et elle est irréversible pour toute valeur de $x > 1$.

C/ Chauffage par effet Joule

| **Source** – Exercice 23.4, Bresson (p. 554).

Conclusion

Le second principe de la thermodynamique introduit une nouvelle fonction d'état, l'entropie, qui quantifie le désordre d'un système. Il permet de déterminer l'évolution spontanée d'une transformation, telle que l'entropie créée est positive.

On a vu dans l'exemple de la barre de cuivre comment exprimer la variation d'entropie à l'aide d'une méthode systématique. On pourra faire de même pour d'autres exemples (détente/compression d'un gaz, chauffage par effet Joule, ...).

Le prochain cours permet de faire le bilan sur toutes les notions vues en BCPST 1 sur la thermodynamique, au travers de l'exemple des machines thermiques.