

LP 33 - Irréversibilité

Lise Boutenègre, Raphael Rullan

Elément imposé – Diffusion et source d'entropie, détente de gaz, entropie de changement d'état, surfusion de l'eau, entropie d'un GP

Introduction Pédagogique

Niveau : L1 (L2)

Pré-requis

- Premier principe de la thermodynamique **L1** : énergie interne, enthalpie, transfert de chaleur, travail
- Utilisation des dérivés partielles **L1**
- Vocabulaire de thermodynamique : isochore, isotherme, isobare, monochore, monotherme, monobare, adiabatique. **L1**
- Intégration et dérivation de fonctions simples. **L1**

Difficultés

- La thermodynamique est un aspect de la physique, toujours compliqué à aborder avec les élèves, parce que abstrait, et finalement avec des considérations assez peu liées à leur quotidien.
- L'entropie est une grandeur abstraite est compliquée à imaginer.
- Utilisation des différentes équations d'état.
- Utilisation des dérivés partielles.
- Bien comprendre les hypothèses faites.

Remarque – On peut placer cette leçon en L1 ou en L2 selon l'élément imposé. Je l'ai préparée ici pour la L1. Ce qui change : étude des machines thermiques et surtout la diffusion de particules qui peut être abordée. La différence entre la L1 et la L2 pour ce sujet en BCPST vient de là où on s'arrête. En effet, en première année, on s'arrête sur le cas des phases condensées, alors qu'en seconde année, on peut voir le cas du GP, les relations de Descartes et le re-démontrer. Les machines dithermes peuvent être vues. Les détentes sont vues en L2.

Objectifs – Que les élèves comprennent le second principe. Qu'ils puissent l'énoncer et calculer des différences d'entropie. Également, une compréhension des propriétés de l'entropie et de ses implications physiques en terme d'évolution seraient les bienvenues.

6. Second principe de la thermodynamique en système fermé Entropie : entropie massique et entropie molaire. Second principe en système fermé ; entropie d'échange ; entropie créée : $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créé}}$ Identité thermodynamique. Entropie molaire et massique d'une phase condensée.	
	Interpréter qualitativement l' entropie . Relier la création d' entropie au caractère réversible ou irréversible de la transformation. Relier l' entropie à la température pour une phase condensée. Exprimer et calculer une entropie d'échange et une entropie de création pour une transformation simple.

Figure 1 – Programme BCPST 1 sur l'entropie

2. Description des systèmes fermés de composition constante Energie interne d'un fluide compressible. Détente de Joule - Gay-Lussac. Première loi de Joule. Enthalpie. Deuxième loi de Joule. Capacités thermiques dans le cas du gaz parfait et d'une phase condensée incompressible et indilatable. Relation de Mayer. Identités thermodynamiques sur les fonctions U et H .	
	Relier qualitativement la variation de température lors d'une détente de Joule - Gay-Lussac aux propriétés d'un gaz. Exprimer la variation d'énergie interne et la variation d'enthalpie sous une forme différentielle ou finie. Utiliser les grandeurs molaires et massiques. Exploiter l'extensivité de l'énergie interne et de l'enthalpie. Déterminer un transfert thermique à partir de la variation de la fonction d'état la plus adaptée. Établir l'expression d'une variation d' entropie dans le système de coordonnées le plus adapté. Démontrer et utiliser la loi de Laplace.

Figure 2 – Programme. BCPST 2 sur l'entropie

Applications

- **TP** : Manipulation difficile à introduire, on verra surtout ça dans le cadre des machines thermiques
- **TD** : Exercice de surfusion de l'eau. Cycle thermodynamique dans la bouilloire.

Source – Pérez, Baude BCPST Vêto 2, Bresson Physique Chimie BCPST 1

Introduction

On prend un exemple, on essaye de bien le choisir. Pour illustrer. Dans la quasi-totalité des cas, les phénomènes physiques ne peuvent pas vraiment totalement aller dans les deux sens. La diffusion de ce colorant par exemple. On introduit ici les deux notions, réversibilité et irréversibilité. Par exemple en prenant le cas de l'élastique.

Notion de réversibilité et d'irréversibilité :

Définition – Réversibilité, renversabilité : Un phénomène est renversable si une modification infinitésimale des conditions permet à un système qui a évolué sous l'influence de ce phénomène de retrouver son état immédiatement antérieur. Ce phénomène devient réversible si, en plus de la condition nécessaire précédente, il en est de même du milieu extérieur. En thermodynamique, la notion de réversibilité est quantitative : c'est une évolution du système pour laquelle aucune entropie n'est produite.

Définition – Irréversibilité : Ce sont ceux pour lesquels il est impossible à un système de retrouver l'état immédiatement antérieur sans modifications importantes des conditions. En thermodynamique, cela se traduit par la production d'entropie.

Rappel sur le premier principe :

Définition – Il existe une fonction d'état, extensive, appelée énergie libre, telle que pour un système macroscopiquement au repos, on a :

$$\Delta U = W + Q \quad (1)$$

1 Second principe de la thermodynamique en système fermé

Le premier principe de la thermodynamique est un théorème d'existence et de conservation. Le second principe est lui un principe d'évolution. Cela en introduisant une nouvelle fonction d'état non conservative : l'entropie, permettant de prévoir l'évolution spontanée des systèmes. Historiquement le premier principe a été énoncé en 1850 par Clausius et le second en 1852 par Kelvin ce qui correspond au siècle des machines et à la révolution industrielle

On quitte le cadre des transformations réversibles que nous avons vu précédemment. On va parler ici de transformation irréversibles :

Définition – Transformation irréversible : Une transformation d'un système est dite irréversible si elle se produit spontanément sans que l'on puisse en inverser le cours par une modification infinitésimale des conditions extérieures.

Les sources d'irréversibilité sont :

- inhomogénéité des grandeurs intensives
- Phénomènes dissipatifs

1 Enoncé du second principe

Lors d'une transformation élémentaire d'un système, la variation élémentaire de l'entropie du système s'écrit :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad (2)$$

Les termes correspondent à : la variation élémentaire d'entropie, l'entropie élémentaire d'échange liée aux transferts thermiques reçus δQ par le système de la part de l'extérieur :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{interface}} \quad (3)$$

Avec $T_{interface}$ la température de l'interface à laquelle on a le transfert thermique. Enfin δS_c correspond à l'entropie élémentaire de création. C'est le terme qui est relié à l'irréversibilité de la transformation. Attention on a obligatoirement $\delta S_c > 0$.

A l'échelle macroscopique on a :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_e + S_c \quad (4)$$

On précise les différentes notations

2 Propriétés de l'entropie

Attention, S est une grandeur d'état extensive et non additive. Sa valeur ne dépend que des paramètres d'état du système. C'est une grandeur non conservative. Lors de d'une transformation irréversible d'un système isolé, l'entropie du système croît.

$$dS_{isole} = \delta S_c > 0 \quad (5)$$

C'est de là que vient la phrase bien connue la phrase bien connu "l'entropie de l'univers augmente". On atteindra un nouvel état d'équilibre. L'entropie d'un système isolé croît naturellement. Cela signifie qu'il faut apporter de l'énergie pour contrebalancer cela. On peut voir cela avec un exemple du quotidien. Si on prend son appartement, laissez le sans faire le ménage pendant une semaine et vous verrez que le désordre augmentera. Il vous coûtera d'autant plus d'énergie pour tout ranger. On peut voir l'entropie comme finalement une estimation du désordre

$$S_s < S_l < S_g \quad (6)$$

Pour une description microscopique de l'entropie, voir leçon Naia ou chimie cube.

3 Les identités thermodynamiques

L'entropie étant une fonction d'état, on peut choisir S et V comme paramètres d'état indépendants :

$$U(S, V) = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (7)$$

Ainsi, on définit à l'équilibre thermo :

— température thermodynamique :

$$T_{th} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

— pression thermodynamique :

$$P_{th} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Ce qui conduit à la première identité thermodynamique :

$$dU = T_{th}dS - P_{th}dV \quad (8)$$

On peut associer T_{th} à T et P_{th} à P . Le premier terme correspond aux variables thermiques et le second aux variables mécaniques. On obtient donc en trifouillant un peu l'équation :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad (9)$$

On peut prouver de la même façon en utilisant la seconde identité thermodynamique que :

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP \quad (10)$$

Ces deux équations, nous permettent alors de calculer l'entropie.

2 Application, calcul de la variation d'entropie d'un système

1 Point méthode

1. Déterminer l'équilibre final : T_f , V_f , P_f
2. Calculer l'entropie d'échange en utilisant le chemin réel (on posera souvent : $\delta Q = cv\delta T$).
3. Calculer la variation d'entropie ΔS avec les identités thermodynamiques
4. Calculer l'entropie créée.
5. Vérifier ou non si la réaction est renversable ou pas.

Selon le signe de l'entropie créée calculée, on pourra conclure sur le sens réel de la transformation. Si c'est négatif, ce qui n'est pas possible, c'est que l'évolution va dans l'autre sens.

2 Entropie d'un état condensé

Si on repart de l'identité thermodynamique, on a :

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{mc_v dT}{T} \quad (11)$$

En intégrant entre deux états, on obtient :

$$\Delta S = mc_v \times \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad (12)$$

On calcule aussi l'entropie échangée.

$$S_e = \frac{Q}{T_f} \quad (13)$$

Or, d'après le premier principe de la thermodynamique en l'absence de travail échangé, ici on n'a pas de variation de volume (phase condensée) donc on a :

$$Q = \Delta U = mc_v(T_f - T_i) \quad (14)$$

Ainsi, si on cherche l'entropie créée on a :

$$S_c = \Delta S - S_e \quad (15)$$

Ce qui donne :

$$S_c = mc_v \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + \frac{T_i - T_f}{T_f} \right) \quad (16)$$

En posant $x = \frac{T_f}{T_i}$ on a :

$$S_c = mc_v \left(\ln(x) - 1 + \frac{1}{x} \right) \quad (17)$$

Ce que l'on peut tracer.

C'est ce qu'on va faire en manipulation. On prend une masse m de fer (ou d'autre métal). On introduit dans un calorimètre (pour lequel on a déterminé la masse en eau) le métal et de l'eau chaude. On ferme le calorimètre et on mesure la température à l'équilibre. On remonte à la variation d'entropie et on fait des incertitudes

3 Entropie du gaz parfait

Vues en L2

4 Lois de Laplace

Vues en L2

3 Applications : à l'étude de cycle, les détenteurs particulières

Peut être abordé si leçon faite en L1 mais il faut alors déplacer un peu la leçon, mettre plus de choses en pré-requis et repartir sur les machines thermiques.

Les détenteurs sont vues en L2

4 Diffusion de particules

Peut être abordé si leçon faite en L2. On peut faire de la phi stat comme en MP. Diffusion, phénomènes irréversibles. Cellule de Couette. On peut parler du pendule pesant, diffusion symétrie temporelle