

LP 33 : IRRÉVERSIBILITÉ

Introduction Pédagogique

Bibliographie

1. HPrépa Thermodynamique
2. Physique tout-en-un PCSI
3. Bresson

Niveau : BCPST 1

Prérequis :

1. Grandeur d'état, fonction d'état
2. 1er principe de la thermodynamique
3. Travail des forces de pressions

Objectifs :

1. Comprendre l'origine des phénomènes irréversibles
2. Savoir déterminer l'entropie créée lors d'une expérience

Difficultés :

1. L'entropie est un concept difficile à appréhender
2. On jongle entre les échelles microscopique et macroscopiques

TD :

1. Variation d'entropie pour les gaz parfaits
2. Exercices de bilan d'entropie

Expérience :

Mesure de l'entropie créée dans une barre de cuivre

Table des matières

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Introduction | 1 |
| 2 | Second principe de la thermodynamique | 2 |
| 3 | Bilan d'entropie | 4 |
| 4 | Conclusion | 5 |

1 Introduction

On peut aussi faire l'expérience d'un colorant dans l'eau

https://phet.colorado.edu/sims/html/diffusion/latest/diffusion_en.html

Pour un gaz, au niveau microscopique, les mouvements des particules sont tous **réversible** : une particule a autant de chance d'aller à gauche qu'à droite. Pourtant, si on considère 2 gaz, initialement présent dans 2 compartiments fermés. Une fois la frontière

entre les 2 compartiments levés les 2 gaz se mélangent mais, même en attendant un temps très long, on ne retrouvera jamais la situation où chaque gaz est de son côté sans une action mécanique extérieure : il s'agit d'un phénomène **irréversible**.

Pourquoi, à partir de phénomènes microscopiques réversibles, arrive-t-on à un phénomène macroscopique irréversible ?

Si on a vu que le premier principe de la thermodynamique permet de prédire l'état d'équilibre d'un système, il ne donne aucune information sur le sens d'évolution d'un système. Pour cela, on a besoin d'un principe d'évolution.

Objectifs : comprendre l'origine de l'irréversibilité et savoir la quantifier sur des exemples.

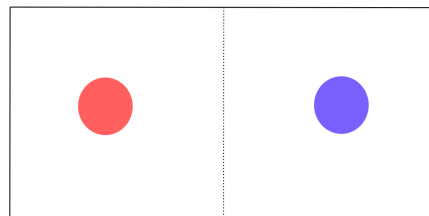
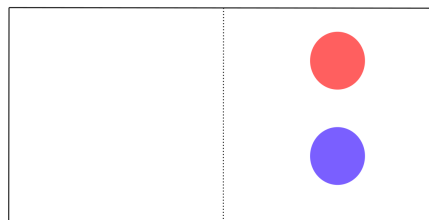
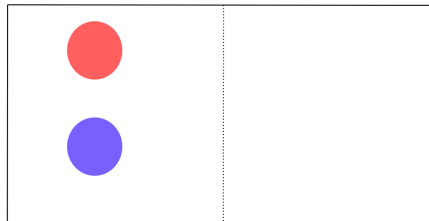
2 Second principe de la thermodynamique

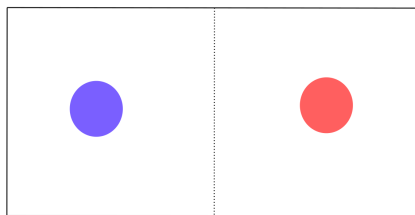
2.1 Une mesure du désordre : l'entropie statistique

Si chaque particule suit des lois réversibles, on doit considérer l'ensemble des particules. On définit alors la notion de micro-état :

Micro-état : description de l'ensemble des particules à un instant donné.

Par exemple, imaginons un système de 2 particules : une rouge et une bleue présentes dans 2 compartiments avec une frontière perméable : il y a 4 micro-états possibles :





Ainsi, à partir des 4 micro-états microscopiques, on obtient 3 états macroscopiques, les particules étant indiscernables :

| État macroscopique | Nombre de micro-état correspondant |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Les deux particules sont à gauche | 1 |
| Une particule de chaque côté | 2 |
| Les 2 particules sont à droites | 1 |

L'état le moins ordonné est le plus probable car il a 2 fois plus de chance de se produire que les états les plus ordonnés. Cette différence de probabilité s'accroît au fur et à mesure que l'on augmente le nombre de particules. Ainsi, pour un nombre de particules de l'ordre de 10^{23} , pour une mole de gaz, les états ordonnés sont tellement peu probables qu'on ne les observe jamais. On obtient alors un phénomène **irréversible**.

On quantifie le désordre avec une nouvelle fonction d'état : l'**entropie** noté par la lettre S qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. Si on note Ω le nombre de micro-état correspondant à un état macroscopique donné, l'entropie est définie par :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

Avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

On voit alors qu'un système tend à évoluer vers un état qui maximise son désordre, donc son entropie. Ce sens d'évolution est décrit par le second principe de la thermodynamique

2.2 Second principe de la thermodynamique

La définition microscopique de l'entropie n'est pas pratique : on ne peut pas toujours déterminer facilement Ω . En thermodynamique macroscopique on suppose alors que l'entropie est une **fonction d'état**, extensive et additive.

Le second principe de la thermodynamique s'énonce :

- Lorsqu'un système Σ subit une transformation d'un état initial i à un état final f , la variation $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé}$.
- S_{ech} est un terme d'échange dont l'expression est :

$$\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_s}$$

Où δQ est le transfert thermique infinitésimal qui traverse la surface du système à la température T_s .

- $\delta S_{créé}$ est un terme de création tel que :

$$\delta S_{créé} \geq 0$$

avec :

- $S_{crée} = 0$ pour une transformation réversible
- $S_{crée} > 0$ pour une transformation irréversible

Ainsi, pour un système isolé, $Q=0$, $\Delta S = S_{crée} > 0$:

L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. Un système tend naturellement à évoluer vers un état plus désordonné.

2.3 Identités thermodynamiques

1er principe de la thermodynamique :

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

En considérant uniquement le travail des forces de pressions on a :

$$\delta W = -pdV$$

Comme U est une grandeur d'état, son évolution ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc considérer l'évolution de U le long d'un chemin réversible :

$$\begin{aligned} \delta S_{crée} &= dS - \delta S_{ech} \\ &= 0 \\ dS &= \frac{\delta Q}{T} \\ \delta Q &= TdS \end{aligned}$$

Dans ces conditions le premier principe s'écrit :

$$dU = TdS - pdV$$

On parle alors de **première identité thermodynamique**. Les variables "naturelle" de l'énergie interne sont alors l'entropie et le volume.

On peut, de la même manière définir une identité thermodynamique pour l'enthalpie $H=U+PV$:

$$dH = TdS + VdP$$

3 Bilan d'entropie

3.1 Méthode

1. Définition du système ;
2. Détermination de l'état d'équilibre final du système ;
3. Calcul de S sur un chemin fictif réversible à l'aide des identités thermodynamiques ;
4. Calcul de S_{ech} à l'aide du premier principe et de sa définition ;
5. Déduction de S_{ech} à l'aide du second principe ;
6. Conclusion sur la nature de la transformation.

3.2 Application au phases condensées : mesure de l'entropie créée dans la barre de cuivre

On considère la barre de cuivre à la température T_1 . On remplit chacun des deux bacs d'eau bouillante à la température T_0 . On place une résistance chauffante dans chacun des 2 bacs pour les maintenir à 100 degrés. On mesure la température en différents point de la barre et on attend le régime stationnaire. A la fin, la barre est à la température T_0 .

Application de la méthode :

1. Système = Barre de cuivre
2. A l'état final, la barre de cuivre est à la température T_0
3. Pas de changement de volume :

$$dU = TdS$$

Or pour une phase condensé :

$$dU = mc dT$$

$$TdS = mc dT$$

$$dS = mc \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = mc \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

4.

$$S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{dU}{T_0} = mc \frac{T_0 - T_1}{T_0}$$

5. Ainsi l'entropie créée s'écrit :

$$\begin{aligned} S_{crée} &= \Delta S - S_{ech} \\ &= mc \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) - mc \frac{T_0 - T_1}{T_0} \\ &= mc \left[\ln(x) - 1 + \frac{1}{x} \right] \end{aligned}$$

$$\text{Avec } x = \frac{T_0}{T_1}$$

Graphes de l'entropie créée en fonction de x : cf script de Manon

3.3 Autres applications

Chauffage par effet Joules : Bresson (p. 554). entropie d'un gaz parfait : Physique Tout-en-un p914

4 Conclusion

Ainsi, on a pu voir comment des déplacements microscopiques réversibles entraînent des phénomènes macroscopiques irréversibles car les systèmes tendent à se désordonner. Cette irréversibilité est quantifiable par une grandeur d'état l'entropie dont les variations déterminent le sens d'évolution du système qui tend à augmenter son entropie. Nous

terminerons notre séquence sur la thermodynamique avec un cours-bilan sur l'étude des machines thermiques qui permettra de reprendre à la fois le premier et le second principe.