

CHAPITRE ECT3

Bilans d'entropie

➤ Problématique :

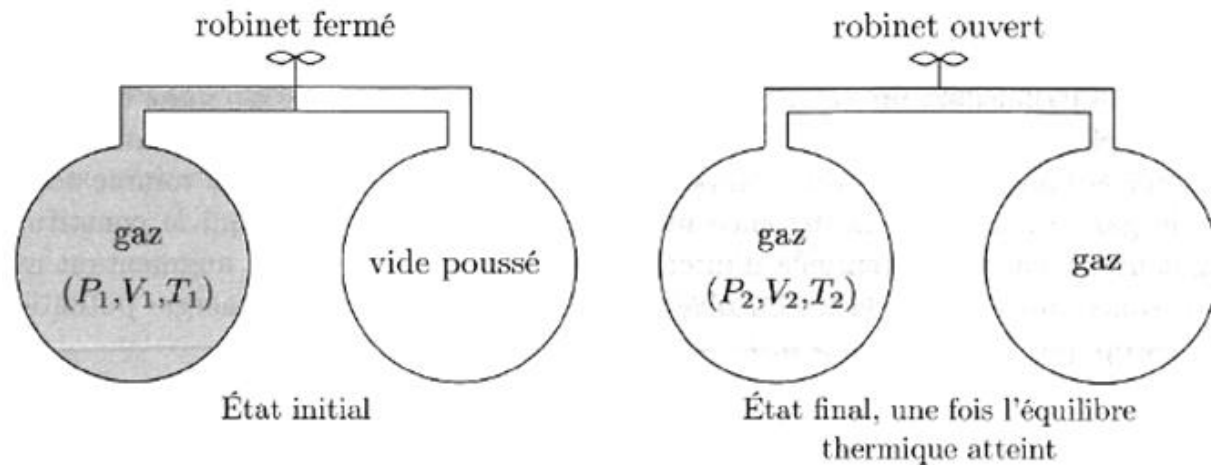


FIGURE 1 : Détente de Joule et Gay-Lussac

- Question : Comment rendre compte du fait que le système ne peut plus retourner à la situation initiale (sans une intervention extérieure) ?
- Nouvelle grandeur thermodynamique : **entropie**
- **Second principe** : sens de l'évolution

1 Intérêts du second principe

1.1 Non-équivalence entre travail et chaleur

➤ 1^{er} principe de la thermodynamique

Principe de conservation

➤ Conversion du travail en chaleur

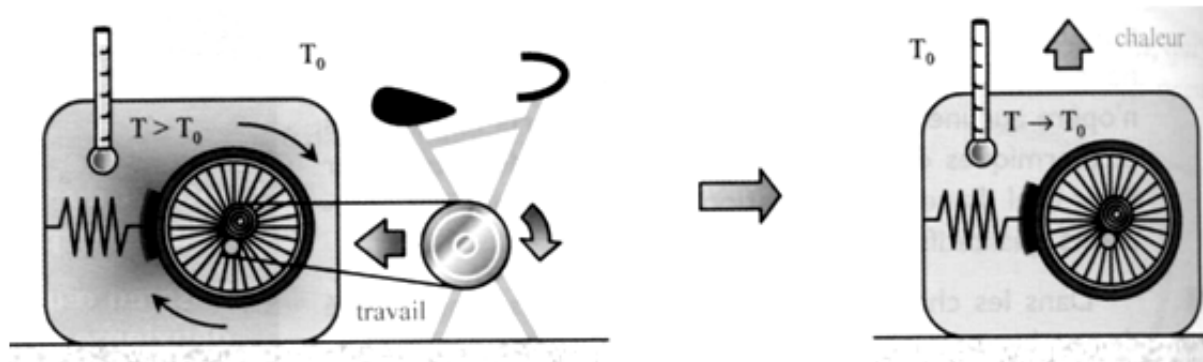


FIGURE 2 : Vélo d'appartement

Conclusion :

Conversion totale du travail en chaleur

➤ Conversion de la chaleur en travail

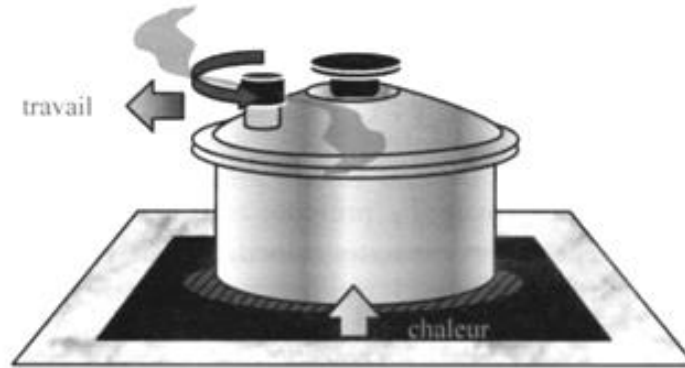


FIGURE 3 : Cocotte-minute

➤ Conclusion :

Conversion de chaleur en travail :
possible, mais partielle

➤ Intérêt 1 :

2nd principe introduit par Carnot :
non-équivalence entre travail et chaleur

1.2 Critères d'évolution d'un système

➤ Évolutions spontanées

ré-uniformisation d'une distribution non homogène :

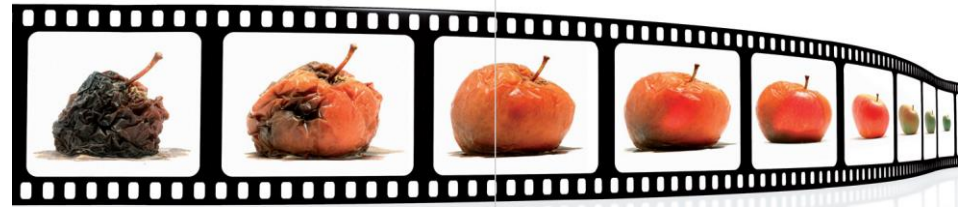
- de **température**
- de **pression**
- de **densité moléculaire**

➤ Intérêt 2 :

*2nd principe reformulé par Clausius :
regrouper dans un unique énoncé
les différents critères d'évolution*

1.3 Mesure de l'irréversibilité d'une transformation

➤ Flèche du temps



Transf. irréversible :

renversement du tps \Rightarrow situation absurde

Évolution d'un système isolé associée au **sens d'écoulement du temps** = flèche du temps

➤ Premier principe

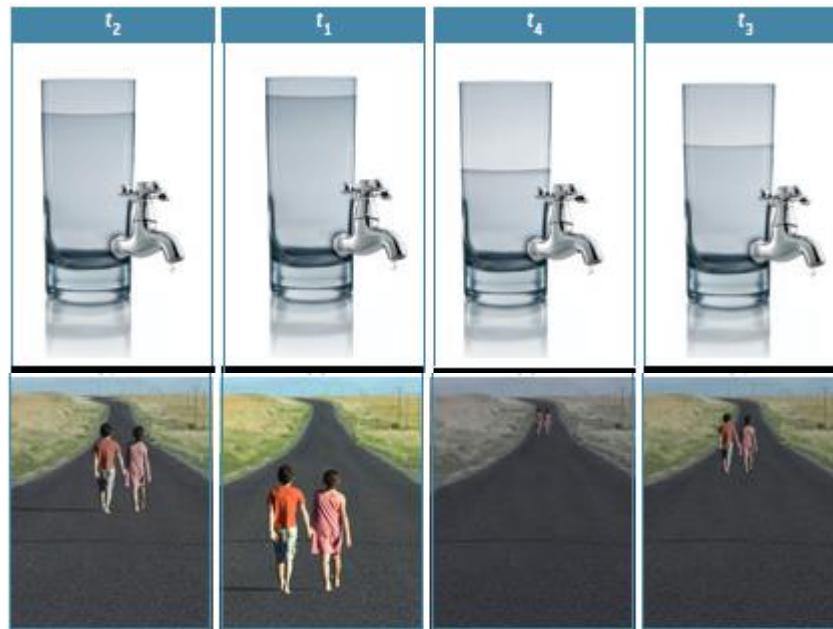
➤ Exemple du vélo d'appartement

➤ Exemple de la cocotte-minute

➤ Exemple des évolutions spontanées

➤ Intérêt 3 :

*mesure quantitative de l'irréversibilité :
second principe : principe d'évolution*



[1] C. Rovelli, S'affranchir du temps, *Pour la Science*, n°387, p 50-55, Novembre 2010

[2] R. Balian, Le paradoxe de l'irréversibilité, *Pour la Science*, n°387, p 56-62, Novembre 2010

1.4 Causes d'irréversibilité

- Absence d'équilibre mécanique

irréversibilité mécanique

- Absence d'équilibre thermique

irréversibilité thermique

- Absence d'équilibre de diffusion

n^* **non uniforme** ou chgt d'état dans des conditions \neq
de celles de l'équilibre de chgt d'état

- Existence de phénomènes dissipatifs

- Conclusion

Toute transformation **réelle** est **irréversible**



1.5 Modèle de la transformation réversible

➤ Transformation réversible

Définition :

Propriété :

Transf. réversible \Rightarrow TQS = infiniment lente

Modèle : transf. réelle, infini^t lente,
ss phénomènes dissipatifs

➤ Remarque

➤ Réduction de l'irréversibilité due aux frottements

- **frottements fluides** : déplacements très lents
- **frottements solides** : lubrifier surfaces en contact

2 Deuxième principe de la thermodynamique

2.1 Entropie

- Définition: **Entropie S**
- Grandeurs intensives associées

- **Entropie molaire :**

$$S_m = \frac{S}{n} \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

- **Entropie massique :**

$$s = \frac{S}{m} = \frac{S_m}{M} \text{ (J.K}^{-1}\text{.kg}^{-1}\text{)}$$

2.2 Énoncé du second principe



➤ Énoncé : $\Delta S_{AB} = S_B - S_A = S^{éch} + S^{cr}$

$$S^{éch} = \frac{Q^{éch}}{T_{ext}}$$

qté d'entropie échangée par le syst. à travers la frontière, en contact avec le milieu ext. à la température T_{ext}

$Q^{éch}$: transfert thermique échangé par le syst. à travers la frontière

$S^{cr} \geq 0$ qté d'entropie créée, produite à l'intérieur du syst. (phénomènes irréversibles internes au syst.)

$S^{cr} = 0$ si transf. réversible

$S^{cr} > 0$ si transf. irréversible

➤ Notations

➤ Critère de réversibilité

$$S^{cr} = 0 \Leftrightarrow \text{transf. réversible}$$



2.3 Cas d'un système isolé

➤ Système isolé

Système fermé, thermiquement isolé: $S^{éch} = 0$

$$\Delta S = S^{cr} \geq 0$$

➤ Propriété

entropie : grandeur non conservative

2nd ppe = principe d'évolution

➤ Équilibre d'un système

entropie maximale lorsque l'équilibre est établi

2.4 Cas d'une transformation adiabatique

➤ Variation d'entropie

$$Q^{éch} = 0 \text{ et } S^{éch} = 0$$

$$\Delta S = S^{cr} \geq 0$$

➤ Propriété

transformation adiabatique réversible : $\Delta S = 0$

la transformation est dite isentropique

3 Expressions de la variation d'entropie

3.1 Cas du gaz parfait

3.1.1 Variation d'entropie

➤ Système

Échantillon de GP: quantité de matière n et coefficient γ supposé indépendant de la température.

État du système déterminé par 3 variables : P, V, T

Éq. d'état : $PV = nRT$: 2 variables indpdtes

Entropie ne dépend que de 2 variables :

$S(T, V)$ ou $S(T, P)$ ou $S(V, P)$

➤ Expressions

$$S(T, V) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0 \text{ avec } S_0 = S(T_0, V_0) \text{ et } C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

Variation d'entropie entre EI A et EF B :

$$\Delta S_{AB} = C_V \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$\Delta S_{AB} = C_P \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) - nR \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) \text{ avec } C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$




$$\Delta S_{AB} = C_V \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) + C_P \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$


➤ Remarque

3.1.2 Loi de Laplace

- Transformation adiabatique réversible d'un GP 

Propriété


$$PV^\gamma = cste \text{ ou } TV^{\gamma-1} = cste' \text{ ou } T^\gamma P^{1-\gamma} = cste''$$

- Représentation dans le diagramme de Clapeyron
(P,V) 

Propriété:

En M_0 , $| \text{pente adiabatique} | > | \text{pente isotherme} |$

- Loi de Laplace à partir du 1^{er} principe

3.2 Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

➤ Entropie

$$S(T) = mc \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + S_0 \text{ avec } S_0 = S(T_0)$$

➤ Variation d'entropie

$$\Delta S = S_B - S_A = C \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = mc \ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

3.3 Cas d'un thermostat

➤ Énergie échangée

➤ Variation d'entropie

$$\Delta S_{th} = S_{th}^{éch} = \frac{Q_{th}}{T_{th}}$$

$$\Delta S_{th} = -\frac{Q_{syst}}{T_{th}}$$

4 Bilans d'entropie : méthodes

4.1 Comment calculer une variation d'entropie ?

- Variation d'entropie pour un transformation simple
- Variation d'entropie pour une transformation complexe

4.2 Comment calculer une entropie créée ?

- Entropie créée pour un système simple Σ
- Entropie créée pour un système isolé Σ (= univers) composé de plusieurs sous-systèmes

4.3 Retour à la problématique

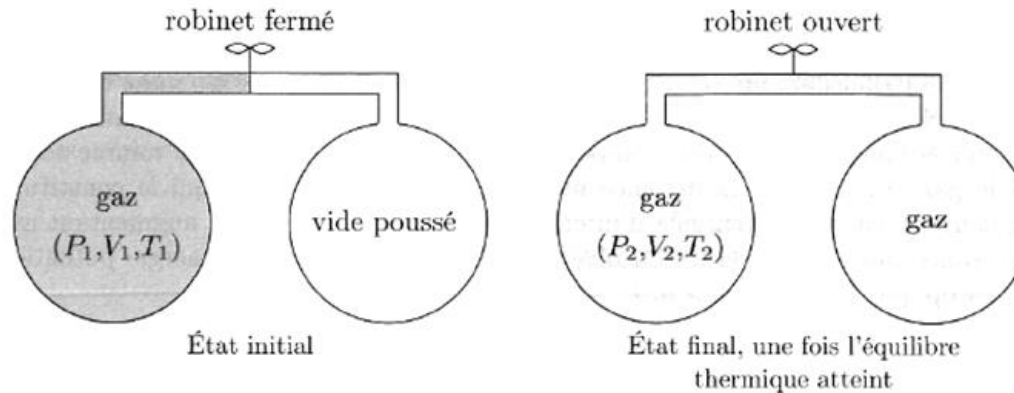


FIGURE 1 : Détente de Joule et Gay-Lussac

➤ Précautions de manipulation

➤ Détermination de la température finale

Propriété : Détente de Jet G-L = iso-énergétique

➤ Quantification de l'irréversibilité

Propriété : Détente de Jet G-L irréversible