

Leçon :

IRREVERSIBILITÉS

- Pré-requis :
- 1^{er} ppe de la thermo
 - Diagramme de Clapeyron.
 - thermostat.
 - transf. réversible.

Tout le monde a fait des expériences comme rompre un morceau de verre et voir qu'il ne se reconstitue jamais de lui-même ou en revanche, tirer sur un élastique, le déformer et voir que lorsqu'on relâche, cet élastique retrouve son état initial.

La première expérience peut être typique d'un comportement irréversible tandis que la deuxième suit un comportement réversible.

Aussi simples qu'ils puissent paraître, ces deux exemples illustrent respectivement la possibilité ou l'impossibilité pour un système thermodynamique de retrouver spontanément son état immédiatement antérieur à une modification.

Dans des séances précédentes, nous avons étudié le premier principe de la thermodynamique qui traduisait le concept de conservation de l'énergie.

Cependant, le premier ppe ne permet pas de distinguer les ~~transferts~~ ^{transferts} réversibles et irréversibles.

C'est le deuxième ppe de la thermodyn. qui va permettre cette distinction.

Dans de cette leçon nous allons...

I. Deuxième pp de la thermodynamique.

I.1. Énoncé.

Pour tout système fermé en contact avec une (ou plusieurs) source(s) de chaleur, il existe une fonction d'état, notée S et appelée entropie, telle que pour toute évolution infinitésimale de ce système :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} + \delta S_c$$

où :

- δS_e est l'entropie échangée par le système au cours de l'évolution infinitésimale ~~réelle~~ mise en jeu. Dans cette expression, δQ_e est le transfert thermique (en joules) reçu algébriquement par le système de la part de la (ou des) source(s) de chaleur et T_e représente la température (en K) de la (ou des) source(s) de chaleur.

- δS_c est l'entropie créée au cours de l'évolution infinitésimale. Elle est nulle dans le cas d'une évolution réversible, positive pour une évolution quelconque.
- L'entropie s'exprime en joules par kelvin ($J \cdot K^{-1}$).

Conséquences :

→ si l'évolution est réversible :

$$dS = \delta S_c = \frac{\delta Q_e}{T_e} \quad \text{avec} \quad \delta S_c = 0.$$

→ si l'évolution est réversible :

$$dS = dS_E + dS_C = \frac{\delta Q_E}{T_E} + dS_C \quad \text{où } dS_C > 0$$

la variation d'entropie du système est alors supérieure à l'entropie échangée.

Par contre, je vous parle d'entropie et ce terme ne vous évoque rien en particulier. Une façon simple de pouvoir interpréter ce terme est de l'associer au désordre d'un système. Nous démontrons dans une autre leçon que l'entropie d'un système isolé doit être maximale ^{rapport aux variables internes} pour que le système soit à l'équilibre, on va accepter ce résultat pour énoncer l'exemple suivant qui va nous permettre de donner un peu plus de sens au terme entropie et au phénomène d'irréversibilité.

- ou la perte d'information
- On dissout un morceau de sucre dans une tasse de café. la concentration est très hétérogène initialement (maximale dans le sucre, nulle partout ailleurs), puis totalement homogène dans la tasse une fois que la solution a pris fin. On comprend bien que la recombinaison spontanée du sucre ne sera jamais observée. (Transformation irréversible).
 - Vu comme ça, on dirait que comme le système est homogène à l'état final et très hétérogène à l'état initial, le désordre est moindre à l'état final d'équilibre ce qui ne respecterait pas la condition qu'on a énoncée précédemment. (désordre max à l'état d'équilibre). mais il ne faut pas voir le problème comme ça, il faut raisonner de la façon suivante. Au début le sucre est localisé dans le morceau de sucre, et le café est autour. À la

fin de la transformation il est impossible de distinguer les localisations du sucre et du café, ce qui correspond à une perte d'information. (entropie max à l'équilibre).

Transition. on peut se poser la question... comment peut-on savoir si une transformation est irréversible, quelles sont les causes qui donne lieu à cette irréversibilité?

I.2. Causes d'irréversibilité.

Les causes d'irréversibilité sont les phénomènes physiques qui empêchent lors d'une évolution, d'imaginer une évolution inverse ou de définir des états d'équilibre intermédiaires entre l'état initial et l'état final. Exemples:

→ Forces de frottement qui entraînent par leur travail, une dissipation d'énergie ^{thermique}. Cette dissipation conduit à la non-conservation de l'énergie mécanique totale d'où l'irréversibilité.

→ des échanges thermiques, diffusion. ^{thermique} lors ~~donc~~ du contact entre deux systèmes à températures T et T' différentes.

→ lors d'une détente dans le vide ^{par exemple} car il n'est pas possible de définir des états d'équilibre du système au cours de l'évolution.

→ lors d'un mélange entre deux gaz, diffusion des particules.

En résumé, tout déséquilibre d'un système thermodynamique

phénomène de transformation irréversible.

Transition:

Estimer l'irréversibilité d'une évolution impose de déterminer la valeur de l'entropie créée.

I.3. Calcul de l'entropie créée par un phénomène irréversible.

- Méthode:
- Calcul de l'entropie échangée S_e par l'évolution réelle mise en jeu.
 - Calcul de la variation d'entropie ΔS du système en envisageant une évolution réversible du même état initial au même état final. x q on peut faire ça? Car S est une fonction d'état, sa valeur ne dépend pas du chemin suivi et on prend celui qui nous arrange le mieux.
 - Calcul de l'entropie créée avec $S_c = \Delta S - S_e$.
 - Causes d'irréversibilité.

~~on suppose un solide de capacité thermique C initialement à température T_i , qui est mis en contact~~

On jette un caillou de masse $m = 200 \text{ g}$, initialement à température 20°C dans un lac suffisamment grand pour que sa température, $T_e = 277 \text{ K}$ soit assimilée à une constante.

$C = 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (capacité thermique du caillou).

$$T_i = 20 + 273 = 293 \text{ K}.$$

Lors de l'évolution, le caillou reçoit un transfert thermique:

$$Q = \Delta U = c \cdot (T_e - T_i)$$

$$\rightarrow \text{Entropie échangée: } S_e = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{1}{T_e} \int_{T_i}^{T_e} \delta Q = \frac{c(T_e - T_i)}{T_e}$$

\rightarrow variation d'entropie s'obtient en considérant que le caillou est en contact avec une infinité de thermostats de températures continûment variables de T_i à T_e .

De la part de chacun de thermostats, le caillou reçoit:

$$\delta Q = dU = c \cdot dT$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_e} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^{T_e} \frac{c \cdot dT}{T} = c \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right)$$

\rightarrow l'entropie créée s'écrit alors:

$$S_c = \Delta S - S_e = c \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right) - \frac{c(T_e - T_i)}{T_e}$$

A.N.

$$S_c = +0,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(on vérifie qu'elle est > 0)

\rightarrow la cause d'irréversibilité est le transfert thermique.

15' ?

Transition La connaissance du premier et deuxième ppe de la thermodynamique vont nous permettre d'étudier par exemple des dispositifs comme un moteur ou un réfrigérateur. Ce sont ce qu'on appelle en thermodynamique des machines thermiques. Notre but sera de voir quelle est l'influence des irréversibilités dans ces machines.

II. Machines thermiques.

II.1. Généralités

Définition: Dispositif qui fait subir à un fluide des transformations cycliques au cours desquelles le fluide échange avec l'extérieur de l'énergie sous forme de travail et de chaleur.

Si on veut faire une machine pouvant fournir du travail, il faut nécessairement au moins deux sources.

Ces deux sources sont appelées source froide et source chaude et sont à températures respectives T_f et T_c . où $T_f < T_c$. Le fluide décrivant le cycle reçoit les transferts thermiques Q_f et Q_c de la part des sources, et reçoit dans le même temps un travail W .

II.2. Inégalité de Clausius.

On applique les deux pps de la thermo. à la machine (m), la transf. étant un cycle $\Delta U_{\text{cycle}} = W + Q_r + Q = 0$.
 $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$

Dans le cas où les sources de chaleur sont des thermostats de températures constantes T_f et T_c , l'entropie échangée lors du cycle s'écrit:

$$S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}.$$

En appliquant le deuxième ppe de la thermo:

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = S_e + S_c \quad \text{où } S_c \geq 0.$$

On en déduit:
$$\left| \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0. \right|$$

On appelle cette relation l'inégalité de Clausius.

Dans le cas où le cycle est décrit de forme réversible

on a
$$\frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f}.$$

II.3. Rendement moteur.

Un moteur thermique fournit du travail ($W < 0$) et l'échange thermique se fait dans le sens naturel: la source chaude donne du transfert thermique au moteur ($Q_c > 0$) tandis que la source froide reçoit du transfert thermique du moteur ($Q_f > 0$).

le rendement ^{moteur} est défini comme:

$$\rho = \left| \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie cédée}} \right| = \left| \frac{W}{Q_{ch}} \right| = - \frac{W}{Q_{ch}}.$$

On peut trouver grâce au premier et deuxième pps:

$$\rho_{\text{moteur}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} - \frac{T_f \cdot S_c}{Q_c}$$

Rendement de Carnot: Cycle réversible $S_c = 0$.

$$\rho_{\text{moteur, rev}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

rendement moteur:

$$\rho_{\text{moteur}} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

III Application à une machine thermique réelle.

III.1. moteur de Stirling.

cylindre qui contient un gaz qui va être assimilé à un gaz parfait. Système: gaz.

Ppe de base: on comprime le gaz quand il est froid
car ça coûte moins d'énergie contact source froid.

on le chauffe et on récupère un travail
lors de la détente. $W < 0$.

montrer.

Cycle:

A → B. Compression isotherme: à $T = T_2 = T_{\text{froide}}$.

$$\Delta U_{AB} = 0$$

$$Q_{AB} = -W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P_{\text{ext}} \cdot dV = \int_{V_A}^{V_B} nRT_2 \cdot \frac{dV}{V} = nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$nRT_2 \cdot \ln\left(\frac{V_m}{V_M}\right) < 0$$

B → C transformation isochore

$$\Delta U_{BC} = n \cdot C_{V,m} \cdot (T_1 - T_2) > 0$$

1^{re} ppe: $Q_{BC} = \Delta U_{BC}$
car $W_{BC} = 0$.

C → D détente isotherme: à $T = T_1 = T_{\text{chaude}}$

$$\Delta U_{CD} = 0$$

$$Q_{CD} = nRT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right) > 0$$

$$-W_{CD} = Q_{CD} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right)$$

$$V_M > V_m$$

D → A: transformation isochore

$$Q_{DA} = n \cdot C_{V,m} \cdot (T_2 - T_1) < 0$$

$$W_{DA} = 0$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_{BC} + Q_{CD}} = \frac{nRT_2 \ln\left(\frac{V_m}{V_M}\right) + nRT_1 \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right)}{nC_{V,m}(T_1 - T_2) + nRT_1 \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right)} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right)}{C_{V,m}(T_1 - T_2) + RT_1 \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right)}$$

$$= \frac{T_1 - T_2}{\frac{C_{V,m}(T_1 - T_2)}{R \ln\left(\frac{V_M}{V_m}\right)} + T_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{max}}$$

cycle de Carnot

rendement inférieur ce qui veut dire qu'il y a des irréversibilités dans ce cycle.

À quoi sont dues ces irréversibilités ?

- Dans le cas des transformations isothermes, le gaz qui se trouve à une température T_2 est mis en contact avec la source chaude à T_1 . c'est une transformation irréversible. Pareil pour le cas où le gaz est à température T_1 et est mis en contact avec une source froide T_2 .
- Pertes d'énergie de la source de chaleur, dont les transferts thermiques ne s'effectuent pas exclusivement avec le système mais aussi avec l'air ambiant.

CONCLUSION

Lors de cette leçon nous avons énoncé le deuxième principe de la thermodynamique qui nous a renseigné sur le caractère réversible ou irréversible d'une transformation. Nous avons aussi compris quelles sont les phénomènes qui donnent lieu à ces irréversibilités. et finalement nous les avons appliqués au cas des machines thermiques, plus particulièrement au cas du moteur de Stirling.

Dans une prochaine séance on pourrait s'intéresser par exemple à l'étude d'autres machines thermiques comme c'est le cas de la machine frigorifique ou au sens d'évolution d'une transformation entre deux états d'équilibre.

→ dans laquelle le phénomène de ~~transit~~ changement de phase est exploité.