

Chapitre P15

Bilans d'entropie

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonction d'état entropie.	Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à l'aide de la formule de Boltzmann fournie.
Deuxième principe de la thermodynamique : entropie créée, entropie échangée. $\Delta S = S_{\text{ech}} + S_{\text{créé}}$ avec $S_{\text{ech}} = \sum Q_i/T_i$.	Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan entropique. Relier la création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques de l'irréversibilité. Analyser le cas particulier d'un système en évolution adiabatique.
Variation d'entropie d'un système.	Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie. Exploiter l'extensivité de l'entropie.
Loi de Laplace.	Citer et utiliser la loi de Laplace et ses conditions d'application.
Cas particulier d'une transition de phase.	Citer et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta h_{12}(T) = T\Delta s_{12}(T)$

Questions de cours

- Énoncer le deuxième principe de la thermodynamique.
- Énoncer la loi de Laplace en précisant ses conditions d'application.

Document 1. Interprétation statistique de l'entropie

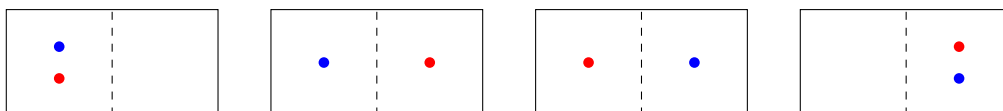
Soit un système thermodynamique constitué de N particules.

- On nomme **micro-état** un état microscopique du système, caractérisé par exemple par la donnée des positions et des vitesses de toutes les particules du système.
- On nomme **macro-état** un état macroscopique du système, caractérisé par un petit nombre de variables d'état.

Plusieurs micro-états correspondent au même macro-état. On nomme **nombre de complexions** (noté Ω) le nombre de micro-états compatibles avec un macro-état donné. Le nombre de complexions traduit le désordre statistique du système, c'est-à-dire le manque de connaissance que l'on a de son état microscopique pour un état macroscopique donné.

Prenons un exemple simple d'un système constitué de deux récipients. Un micro-état peut être caractérisé par le récipient dans lequel se trouve chacune des particules. Un macro-état peut être caractérisé par la proportion de matière dans le récipient de gauche $x = N_g/N$.

- Pour 2 particules, il y a 4 micro-états possibles $\{(g, g), (g, d), (d, g), (d, d)\}$, mais 3 macro-états : $\{0, 1/2, 1\}$.



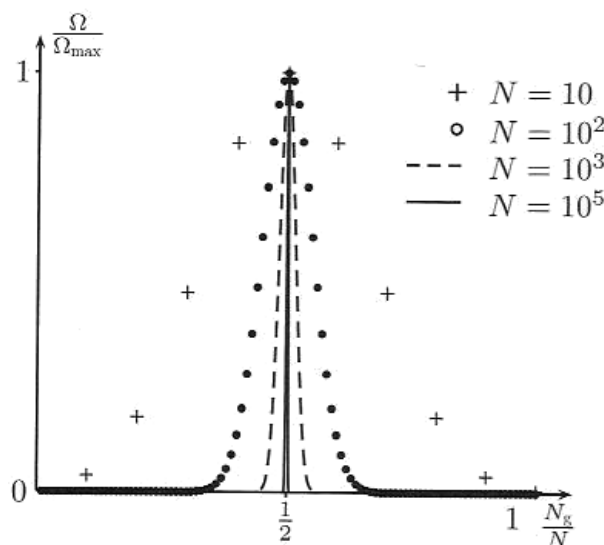
macro-état : - - - - - - - - - - - - - - - -

Nombres de complexions : $\Omega(0) = \dots$ $\Omega(1/2) = \dots$ $\Omega(1) = \dots$

- Pour N particules, il y a $\dots$ micro-états mais $\dots$ macro-états : $\dots$

Le nombre de complexions de l'état $x = N_g/N$ est : $\Omega(N_g/N) = \dots$

Le nombre de complexions est maximal pour $x = 1/2$. En représentant $\Omega(x)/\Omega_{\max}$ on obtient la courbe suivante, qui devient de plus en plus fine lorsque N augmente. Sa largeur est de l'ordre de $1/\sqrt{N}$.



Si on suppose que tous les micro-états sont **équiprobables** (hypothèse micro-canonique), le système les visite au cours du temps de façon égale. Du point de vue macroscopique, il passera alors plus de temps dans les macro-états ayant le nombre de complexions le plus élevé. Et même, quand N devient très grand, il ne s'écarte que de façon marginale de son maximum qui représente donc l'état d'équilibre. Ainsi, si le système est dans un état hors d'équilibre suite à une perturbation, il va se diriger vers l'équilibre en augmentant son nombre de complexions.

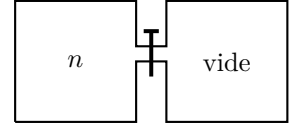
Boltzmann fait le lien entre entropie et nombre de complexions, qui varient dans le même sens. Pour obtenir une grandeur extensive, il propose la formule suivante :

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

En effet pour un macro-état X de S construit à partir des macro-états X_1 de S_1 et X_2 de S_2 , le nombre de complexions $\Omega(X) = \Omega(X_1) \times \Omega(X_2)$ si bien que $S = S_1 + S_2$. La constante de Boltzmann $k_B = R/N_A$ permet de retrouver le bon résultat dans le cas du gaz parfait.

Exercice de cours A. Détente de Joule et Gay-Lussac

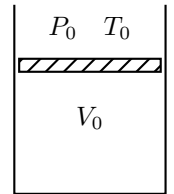
Deux compartiments de même volume V_0 aux parois calorifugées et indéformables communiquent par un robinet. Initialement le robinet est fermé, l'un des compartiments est rempli d'une quantité n de gaz considéré parfait en équilibre à la température T tandis que l'autre compartiment est vide. On ouvre le robinet (avec un travail négligeable) et on attend l'établissement d'un nouvel état d'équilibre. On rappelle que cette détente est isotherme.



1. En utilisant la modélisation du document 1, donner le nombre de complexions pour l'état initial et pour l'état final. En déduire la variation d'entropie statistique lors de la détente.
2. Un équivalent de la factorielle d'un entier naturel est donné par la formule de Stirling : $n! \sim \sqrt{2\pi n}(n/e)^n$. En déduire un équivalent de la variation d'entropie.
3. Vérifier l'accord avec la formule de Boltzmann.
4. La transformation est-elle réversible ? Si non, indiquer les sources d'irréversibilité et proposer un protocole expérimental permettant de récupérer l'énergie dégradée sans changer l'état final.

Exercice de cours B. Retour sur le piston

Un cylindre vertical de section S aux parois diathermes est fermé par un piston de masse négligeable libre de se déplacer verticalement. Il contient initialement un gaz parfait de volume V_0 , en équilibre avec l'atmosphère de volume P_0 et de température T_0 .

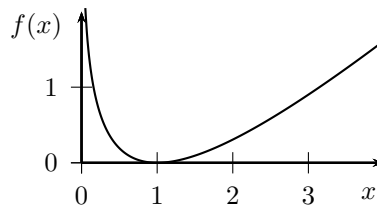


1. On dépose sur le piston une masse m . Déterminer l'état final et calculer la variation d'entropie du gaz pendant la transformation.
2. La masse m est déposée de façon brutale. Calculer l'entropie créée. La transformation est-elle réversible. Si non, indiquer les sources d'irréversibilité.
3. La masse m est maintenant déposée de manière quasi-statique (grain par grain). Même question.

Exercice de cours C. Contact thermique avec un thermostat

Considérons un corps condensé de capacité thermique C à la température T_0 mis en contact avec un thermostat à la température fixe T_{th} .

1. Exprimer la variation d'énergie interne du corps.
2. Faire un bilan d'entropie : exprimer la variation d'entropie, l'entropie échangée puis l'entropie créée.
3. On donne ci-dessous le graphe de la fonction $f(x) = x - 1 - \ln(x)$. La transformation est-elle réversible ? Si non, quelles sont les sources d'irréversibilité ?



Exercice 1. Compression d'un gaz (★★)

Pour comprimer une mole de gaz parfait de coefficient $\gamma = 1,40$ de façon monotherme à $T_0 = 290\text{ K}$, on opère en deux temps :

- compression rapide (pratiquement adiabatique et réversible) de $P_0 = 1\text{ bar}$ jusqu'à $P_1 = 10 P_0$;
- refroidissement monobare par contact thermique avec l'air ambiant à T_0 .

1. Déterminer la température atteinte après la première étape.
2. Déterminer le transfert thermique reçu lors de la deuxième étape.
3. Faire un bilan entropique sur la transformation.
4. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

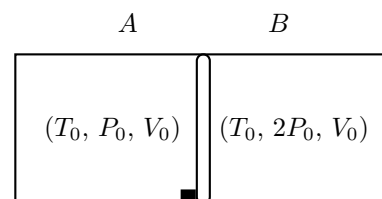
Exercice 2. Contact thermique de deux solides (★★)

On considère deux solides de capacités calorifiques identiques C . Le solide 1 est initialement à la température T_{10} , le solide 2 à la température T_{20} , avec $T_{10} < T_{20}$. On suppose qu'ils sont parfaitement calorifugés, sauf sur une face. On les met en contact l'un avec l'autre selon cette face. On attend suffisamment longtemps pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

1. Déterminer l'expression de la température finale atteinte à l'équilibre en fonction des températures initiales.
2. Exprimer l'entropie créée lors de la transformation. On posera $x = T_{20}/T_{10}$.
3. La transformation est-elle réversible ? Discuter en fonction de la valeur de x .
4. Faire l'application numérique pour des températures $T_{10} = 100^\circ\text{C}$ et $T_{20} = 10^\circ\text{C}$, et une capacité calorifique $C = 444\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (ce qui correspond à 1 kg de fer).

Exercice 3. Système de deux gaz (★★)

Une enceinte indéformable aux parois calorifugées est séparée en deux compartiments par une cloison de surface S , mobile et diatherme. Les deux compartiments contiennent chacun un gaz parfait. Dans l'état initial, le gaz du compartiment A est dans l'état (T_0, P_0, V_0) , le gaz du compartiment B dans l'état $(T_0, 2P_0, V_0)$, et une cale bloque la cloison mobile. On enlève la cale et on laisse le système atteindre un état d'équilibre.



1. Appliquer le premier principe sur le système complet. En déduire la température d'équilibre.
2. Déterminer les volumes des deux compartiments à l'équilibre. En déduire leur pression.
3. Calculer l'entropie créée dans le système complet. Commenter.

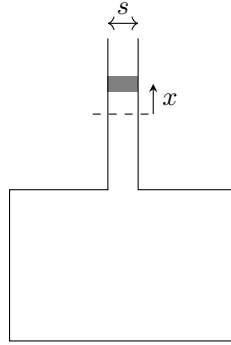
Exercice 4. Vaporisation (★★)

On vaporise une masse $m = 1\text{ g}$ d'eau liquide des deux manières suivantes.

- ① La masse m est enfermée à 100°C sous la pression atmosphérique, dans un cylindre fermé par un piston. Par déplacement lent du piston, on augmente le volume à température constante et on s'arrête dès que toute l'eau est vaporisée. Le volume est alors égal à $V = 1,67\text{ L}$.
- ② On introduit rapidement la masse m d'eau liquide initialement à 100°C dans un récipient fermé de même température, de volume $V = 1,67\text{ L}$, initialement vide.

Donnée : enthalpie massique de vaporisation de l'eau $\Delta h_v(100^\circ\text{C}) = 2,25 \times 10^6\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1. Pour le premier processus, calculer le transfert thermique fourni par le thermostat et les variations d'enthalpie, d'entropie et d'énergie interne.
2. En déduire le transfert thermique fourni par le thermostat dans le deuxième processus.
3. Calculer l'entropie créée dans les deux processus et conclure.

Exercice 5. Résonateur de Helmholtz (★★★)

On considère un récipient surmonté d'un tube en verre de section $s = 4,0 \text{ cm}^2$. Un palet de masse $m = 30 \text{ g}$ peut coulisser sans frottement dans le tube. L'ensemble est plongé dans l'atmosphère, de pression $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ et de température $\theta_0 = 25^\circ\text{C}$. À l'équilibre le palet enferme un volume $V_0 = 10 \text{ L}$ d'air que l'on assimilera à un gaz parfait d'indice adiabatique constant. Donnée : intensité de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

1. Déterminer la pression P_i de l'air enfermé.

On écarte le palet de x_0 (tel que $|x_0 s| \ll V_0$) à l'instant $t = 0$ et on le relâche sans lui communiquer de vitesse initiale. L'évolution ultérieure est supposée adiabatique réversible.

On désigne par x l'écart par rapport à la position d'équilibre à un instant quelconque.

- Exprimer la résultante des forces exercées sur le palet en fonction de γ , P_i , s , x et h à l'aide d'un développement limité du premier ordre en $s|x|/V_0$.
- En négligeant toutes les formes de dissipation, établir l'équation du mouvement du palet.
- En déduire la fréquence f de ces petites oscillations. Que vaudra f pour de l'air ($\gamma = 1,4$) aux températures usuelles ?
- Ce phénomène est également à l'œuvre dans le dispositif du résonateur de Helmholtz, dont une illustration triviale est le son produit quand on souffle sur le goulot d'une bouteille. C'est la colonne d'air dans le goulot qui joue alors le rôle de la bille. Déterminer les ordres de grandeur pertinent et en déduire une estimation de la fréquence des sons ainsi produits, pour une bouteille de soda de 25 cL par exemple.

Exercice 6. Contact thermique quasi-statique (★★★)

Dans l'exercice C on a calculé l'entropie créée lors de mise en contact thermique brutale d'un corps condensé de température T_0 avec un thermostat de température T_{th} .

On va ici se poser la question du processus quasistatique associé : on met le corps successivement en contact avec un grand nombre N de thermostats de températures évoluant progressivement de T_0 à T_{th} . On fait le choix suivant : le $k^{\text{ième}}$ thermostat a pour température $T_k = T_0 \times \left(\frac{T_{th}}{T_0}\right)^{k/N}$.

- Le corps ayant atteint la température T_{k-1} , on le met en contact avec le thermostat de température T_k . En utilisant le résultat de l'exercice D, exprimer l'entropie élémentaire créée δS_c à l'équilibre thermique. On posera $x = \frac{T_0}{T_{th}}$.

Simplifier l'expression en utilisant $x^a = e^{a \ln(x)}$.

- Déterminer le premier terme non-nul du développement limité de δS_c en $1/N$.
- En déduire une expression approchée pour l'entropie créée sur la transformation complète lorsque N est grand.
- Quelle est sa limite quand N tend vers l'infini ? Conclure.

Réponses

Exercice 1 : 1. $T_1 = 560 \text{ K}$; 2. $Q = -7,85 \text{ kJ}$; 3. $S_e = -27,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $S_c = 7,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 2 : 1. $T_f = \frac{T_{10} + T_{20}}{2}$; 2. $S_c = C \ln \left(1 + \frac{(x-1)^2}{4x}\right)$.

Exercice 3 : 1. $T_f = T_0$; 2. $P_f = \frac{3}{2}P_0$; 3. $S_c = \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln(32/27)$.

Exercice 4 : 1. $Q = \Delta H = 2,25 \text{ kJ}$; $\Delta S = 6,03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta U = 2,08 \text{ kJ}$; 2. $Q = 2,08 \text{ kJ}$; 3. $S_c = 0$; $S_e = 0,45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 5 : 1. $P_i = 1,02 \times 10^5 \text{ Pa}$; 2. $F_{res} = -\gamma P_i \frac{s^2 x}{V_0}$; 4. $f = 1,4 \text{ Hz}$.

Exercice 6 : 2. $\delta S_c = \frac{C}{2}(\ln(x)/N)^2 + o(1/N^2)$.