

Thermodynamique

VI-1/4

Phs 2101

Automne 2001

<http://www.crm.umontreal.ca/~physnum>

Thermodynamique - PHS 2101

J.M. Lina

6. L'ENTROPIE (I)

L' **inégalité de Clausius** est fondamentale car elle permet de distinguer les processus réversibles des processus irréversibles:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \text{ irréversible}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ réversible}$$

D'une façon générale, si vous avez $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ le long d'un chemin (réversible), alors, sur ce chemin, vous pouvez affirmer qu' il existe une fonction S telle que

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Plus précisément, en général on ne peut pas écrire que dans une évolution quelconque impliquant une variation d'énergie sous forme de chaleur δQ , la quantité

$$\frac{\delta Q}{T}$$

soit la variation infinitésimale d'une fonction.

Par contre, si le système évolue de façon réversible, cette quantité est la variation d'une fonction thermodynamique S , l'**entropie**.

Comment définir la variation d'entropie entre deux états A et B d'un système ?

Il suffit de choisir un chemin réversible (une suite de cycles de Carnot), A-rev.->B :

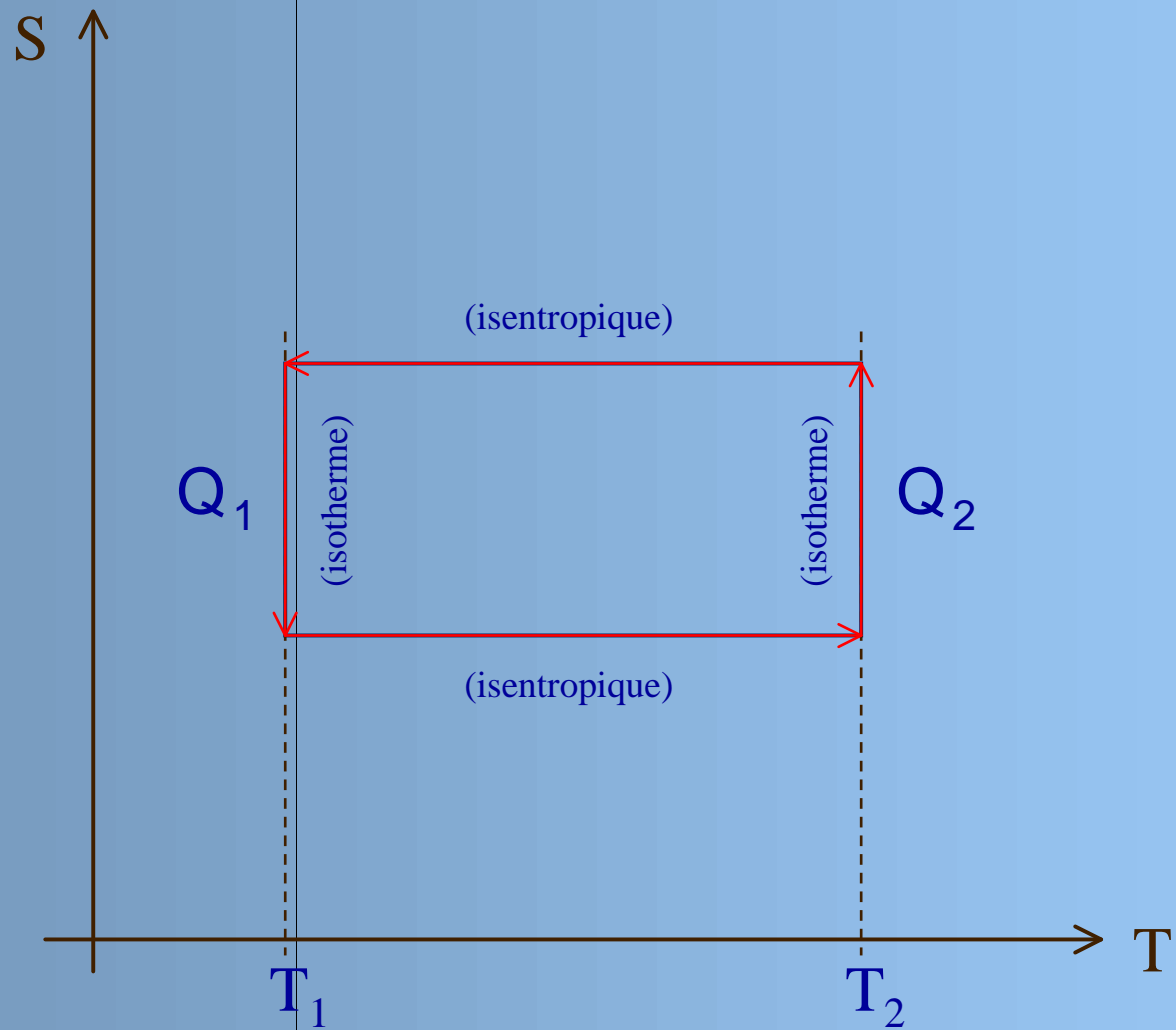
$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_{A(REV.)}^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Question: le choix du chemin réversible est-il important?

EXERCICE: No. 7.1, p. 253

Soit une machine thermique de Carnot qui fonctionne entre deux réservoirs dont les températures sont de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et qui reçoit 1000 kJ de chaleur du réservoir chaud.

- A) en choisissant le fluide moteur comme système, représentez le cycle dans un diagramme T-S
- B) calculez le travail net et le rendement thermique du cycle.
- C) calculez la variation d'entropie des réservoirs chaud et froid.



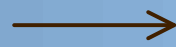
$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\oint_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

(cycle réversible)

$$W = -(Q_1 + Q_2)$$

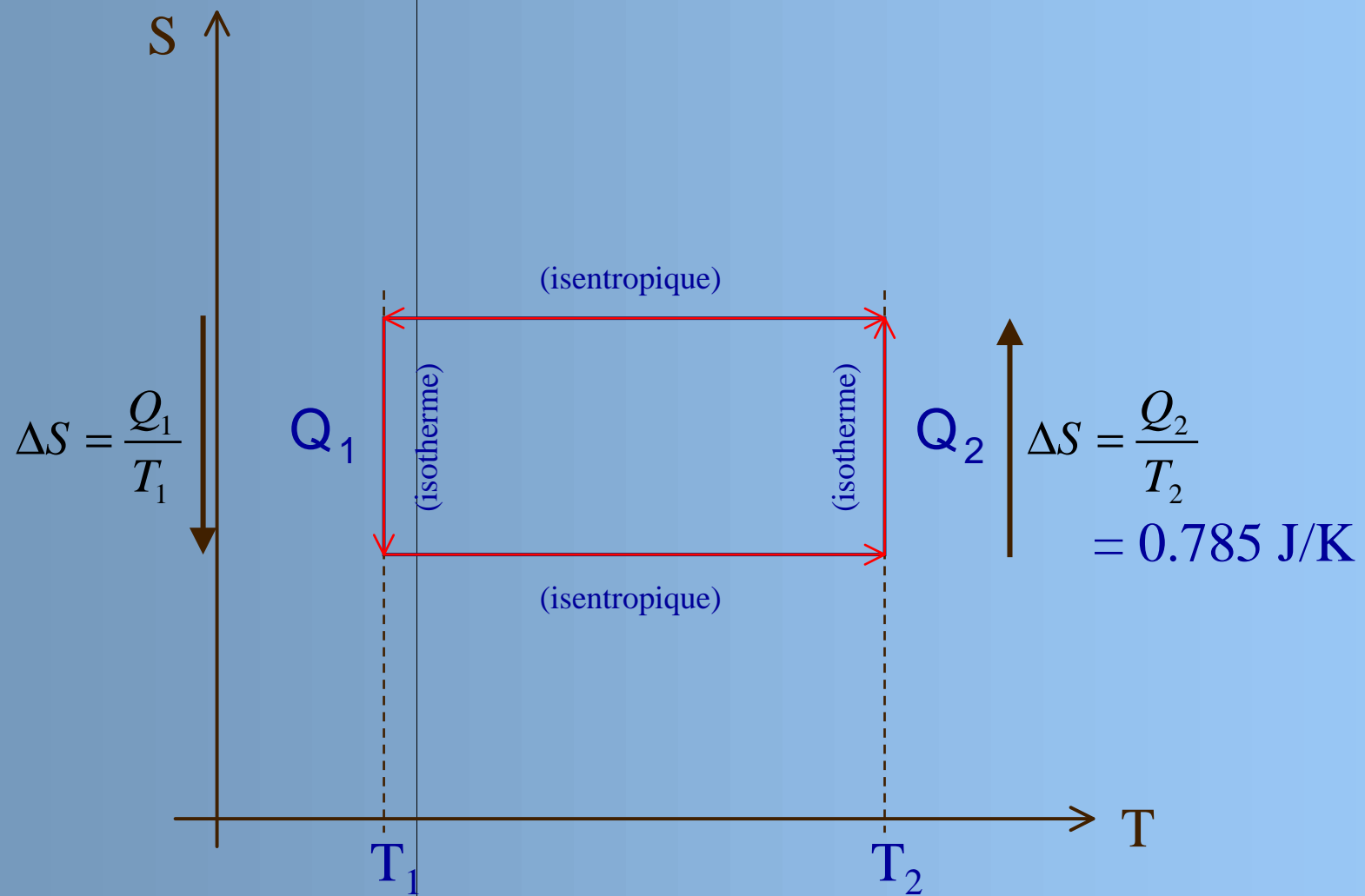
$$Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} Q_2$$



$$W = -\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) Q_2 = 785.5 \text{ kJ}$$

Rendement:

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = 0.785$$



Considérons deux états A et B et trois évolutions:

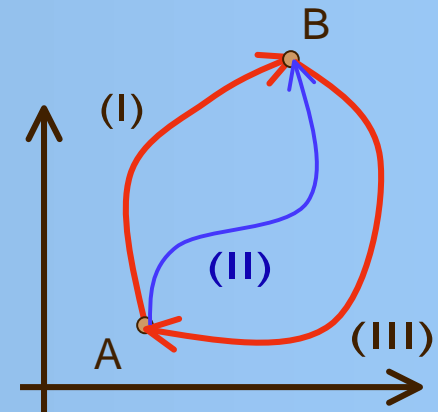
- une évolution réversible de A->B (chemin I)
- une évolution irréversible de A->B (chemin II)
- une évolution réversible de B->A (chemin III)

(I) suivi de (III) forment un cycle réversible:

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{(I)}}{T} + \int_{B(III)}^A \frac{\delta Q_{(III)}}{T} = 0$$

(II) suivi de (III) forment un cycle irréversible:

$$\int_{A(II)}^B \frac{\delta Q_{(II)}}{T} + \int_{B(III)}^A \frac{\delta Q_{(III)}}{T} < 0$$



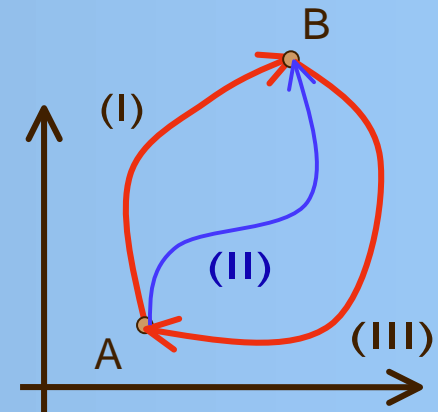
$$\int_{B(III)}^A \frac{\delta Q_{(III)}}{T} = - \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{(I)}}{T}$$

$$\int_{A(II)}^B \frac{\delta Q_{(II)}}{T} + \int_{B(III)}^A \frac{\delta Q_{(III)}}{T} < 0$$

Donc,

$$\int_{A(II)}^B \frac{\delta Q_{(II)}}{T} < - \int_{B(III)}^A \frac{\delta Q_{(III)}}{T} \Rightarrow \int_{A(II)}^B \frac{\delta Q_{(II)}}{T} < \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q_{(I)}}{T}$$

ou encore,
$$\int_{A(irrev.)}^B \frac{\delta Q}{T} < S_B - S_A$$



L'entropie permet donc de mesurer le degré d'irréversibilité!

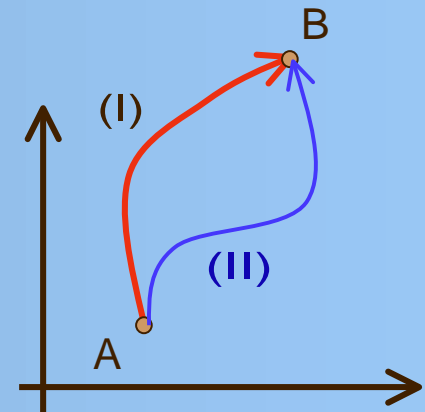
En effet, si nous allons de A->B par un processus réversible, nous savons déjà que

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Par contre, si le chemin emprunte est irréversible, alors

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

La variation d'entropie est plus importante que pour le processus réversible!



Que signifie l'entropie ?

On a obtenu

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

- pour un système isolé: $\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$

L'entropie d'un système isolé ne décroît pas:
son équilibre correspond à un état d'entropie maximale.

- Deux relations thermodynamiques: on considère une variation infinitésimale (quasi-statique donc réversible) entre deux états voisins (pour une substance compressible simple):

$$dU = \delta Q - p dV$$

Mais, on a $\delta Q_{rev} = T dS$ donc:

$$dU = \delta Q - p dV \Rightarrow dU = T dS - p dV$$

De même: $dH = dU + p dV + V dp$ donc:

$$dH = T dS + V dp$$

- Système en contact avec un thermostat:

$$\delta S_{syst} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

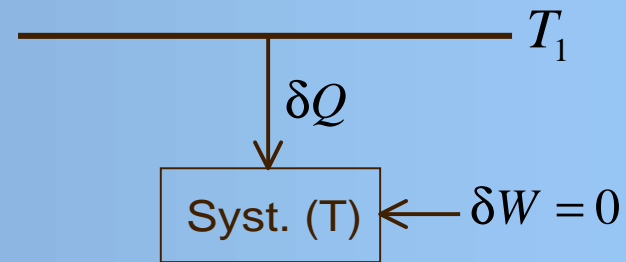
$$\delta S_{thermo} \geq \frac{-\delta Q}{T_1}$$

$$\delta S_{total} = \delta S_{syst} + \delta S_{thermo} \geq \frac{\delta Q}{T} + \frac{-\delta Q}{T_1}$$

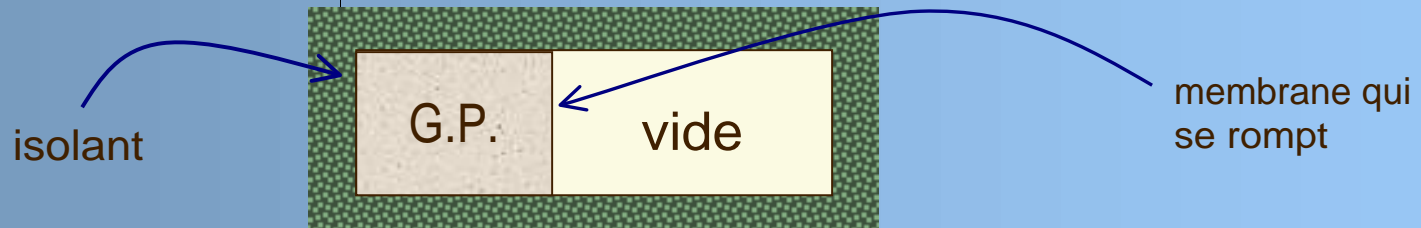
$$\delta S_{total} \geq \delta Q \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Donc: si $\delta Q > 0$, on a forcément $T_1 > T$ et $\delta S_{total} > 0$
 si $\delta Q < 0$, on a forcément $T_1 < T$ et $\delta S_{total} > 0$

L'entropie de l'univers augmente!



- L'accroissement d'entropie: une perte de travail...
- La détente de Joule: processus irréversible



$$\delta Q = dU + p dV$$

$$\delta Q = mC_V dT + m \frac{RT}{V} dV$$

donc

$$\int_{init}^{fin} \frac{\delta Q}{T} = mC_V \int_{init}^{fin} \frac{dT}{T} + mR \int_{init}^{fin} \frac{dV}{V}$$

$$\int_{init}^{fin} \frac{\delta Q}{T} = mC_V \int_{init}^{fin} \frac{dT}{T} + mR \int_{init}^{fin} \frac{dV}{V}$$

$$S_{fin} - S_{init} = mC_V \log\left(\frac{T_{fin}}{T_{init}}\right) + mR \log\left(\frac{V_{fin}}{V_{init}}\right) \quad (\text{résultat général})$$

(car pour ce G.P., $\Delta U = 0$)

Ainsi, même en l'absence de transfert d'énergie sous forme de chaleur, il y a variation d'entropie:

$$S_{fin} - S_{init} = mR \log\left(\frac{V_{fin}}{V_{init}}\right)$$

- reprenons le résultat général pour les gaz parfaits:

$$\begin{aligned}
 S_{fin} - S_{init} &= mC_V \log\left(\frac{P_{fin} V_{fin}}{P_{init} T_{init}}\right) + mR \log\left(\frac{V_{fin}}{V_{init}}\right) \\
 &= mC_V \log\left(\frac{P_{fin}}{P_{init}}\right) + m(R + C_V) \log\left(\frac{V_{fin}}{V_{init}}\right) \\
 &= mC_V \log\left(\frac{P_{fin}}{P_{init}}\right) + mC_P \log\left(\frac{V_{fin}}{V_{init}}\right) \\
 &= mC_V \log\left(\frac{P_{fin}}{P_{init}}\right) + mC_V \gamma \log\left(\frac{V_{fin}}{V_{init}}\right)
 \end{aligned}$$

$$S_{fin} - S_{init} = mC_V \log \left(\frac{P_{fin} V_{fin}^\gamma}{P_{init} V_{init}^\gamma} \right)$$

donc $S = mC_V \log(P V^\gamma) + const.$

Ce qu'on retrouve: dans une transformation adiabatique et réversible, $PV^\gamma = const.$, il n'y a pas de variation d'entropie!

transformation adiabatique
et réversible

=

transformation
isentropique

- G.P.:

$$T dS = dU + p dV$$

$$= mC_V dT + mRT \frac{dV}{V}$$



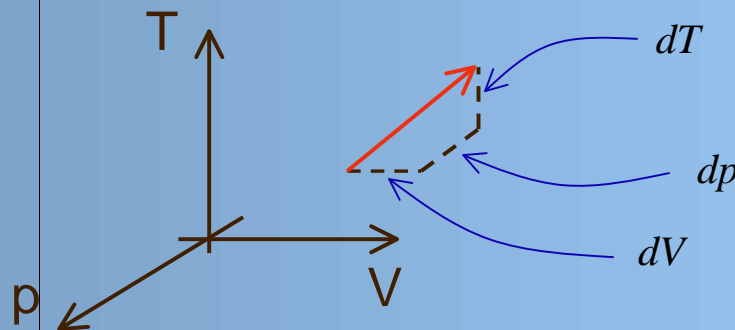
$$dS = mC_V \frac{dT}{T} + mR \frac{dV}{V}$$

$$T dS = dH - p dV - V dp + p dV$$

$$= mC_P dT - mRT \frac{dp}{p}$$



$$dS = mC_P \frac{dT}{T} - mR \frac{dp}{p}$$



- liquide incompressible ou solide:

$$dh = du + d(pv) = du + p \cancel{dv} + v \cancel{dp}$$

Annotations: dv presque nul, v petit

$$du \approx dh = C dT$$

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

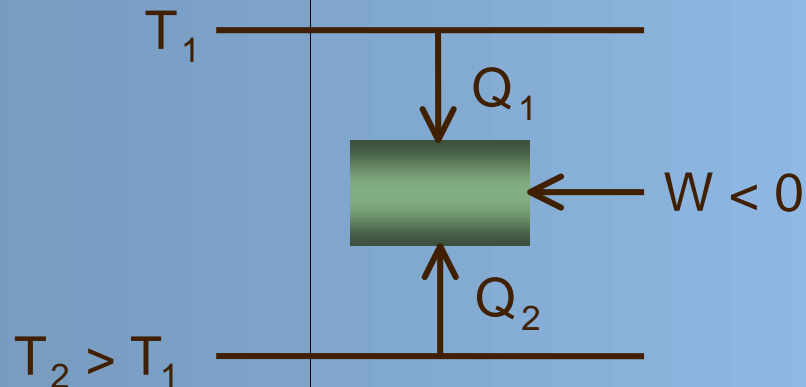
Chaleur massique à volume constant

Exercice

Un moteur thermique réversible à rendement maximum absorbe 1000 kJ de chaleur à la température de 227 °C. Il produit du travail et rejette de la chaleur à 37 °C.

Quelle est la variation d'entropie de la source de chaleur et de la « vidange thermique » ?

Quelle est la variation de l'entropie de l'univers ?

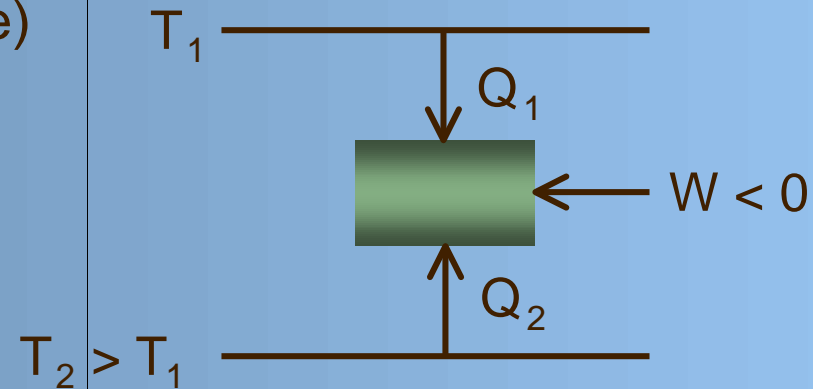


$$Q_2 = 10^6 \text{ J}$$

$$T_1 = 37 \text{ °C}$$

$$T_2 = 227 \text{ °C}$$

Exercice (suite)



$$Q_2 = 10^6 \text{ J}$$
$$T_1 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$$
$$T_2 = 227 \text{ }^\circ\text{C}$$

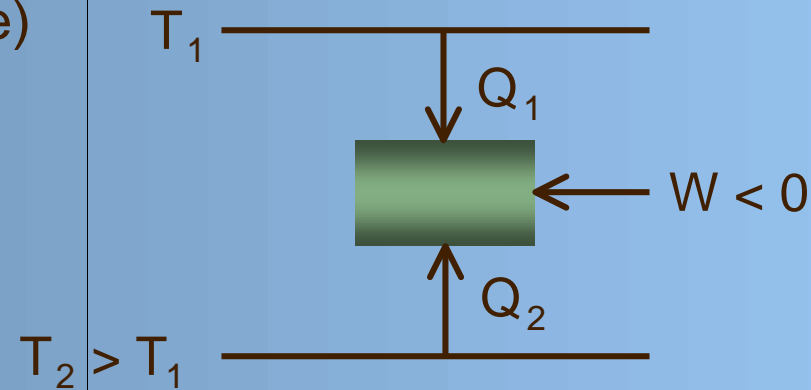
Variation d'entropie de la source de chaleur:

$$\Delta S_{T_2} = \frac{-Q_2}{T_2} \rightarrow \Delta S_{T_2} = -2 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Variation d'entropie de la « vidange thermique »:

$$\Delta S_{T_1} = \frac{-Q_1}{T_1}$$

Exercice (suite)



$$\begin{aligned}Q_2 &= 10^6 \text{ J} \\T_1 &= 37 \text{ }^\circ\text{C} \\T_2 &= 227 \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

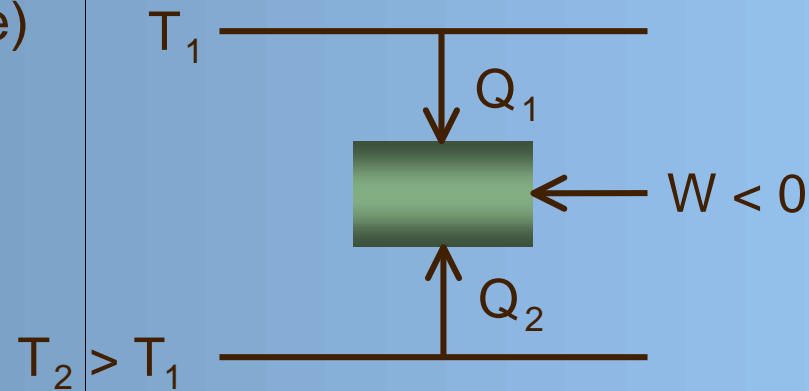
Il s'agit d'un moteur thermique réversible à rendement maximum:

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{et} \quad W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$W = -Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \rightarrow Q_1 = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) - Q_2$$

$$Q_1 = -Q_2 \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \rightarrow -6.2 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

Exercice (suite)



$$Q_2 = 10^6 \text{ J}$$
$$T_1 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$$
$$T_2 = 227 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_{T_1} = \frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Variation de l'entropie de l'univers:

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{moteur} + \Delta S_{T_2} + \Delta S_{T_1} = 0 + \frac{-Q_2}{T_2} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

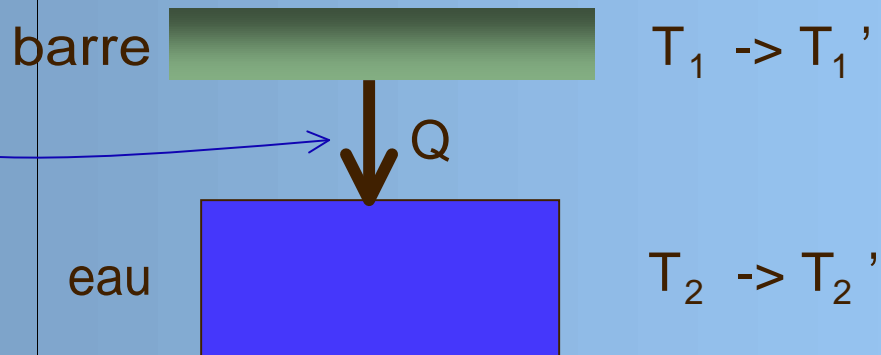
(moteur réversible)

Problème 7.24 (p. 258)

Une barre de fonte de 10 kg initialement à 400 °C est trempée dans un réservoir de 200 litres d'eau initialement à 25 °C.

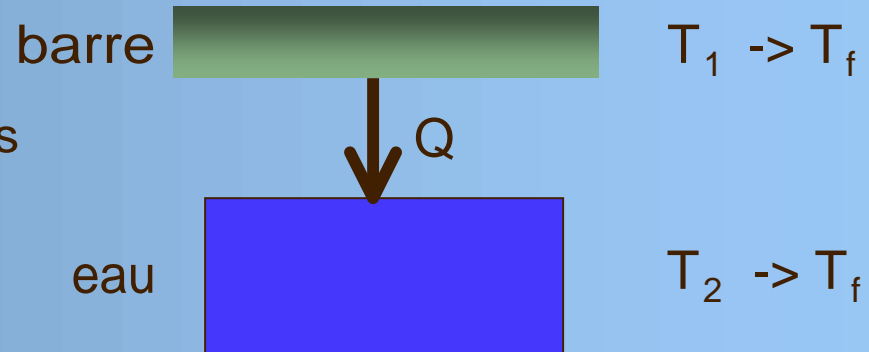
En supposant qu'il n'y a pas de perte de chaleur vers le milieu ambiant et que l'eau ne se transforme pas en vapeur, calculez la variation nette d'entropie pour cette évolution.

Le seul transfert
d'énergie



Problème 7.24 (p. 258) suite

A l'équilibre, les deux systèmes sont à la même température



Variation d'entropie: $\Delta S_{eau} + \Delta S_{barre}$

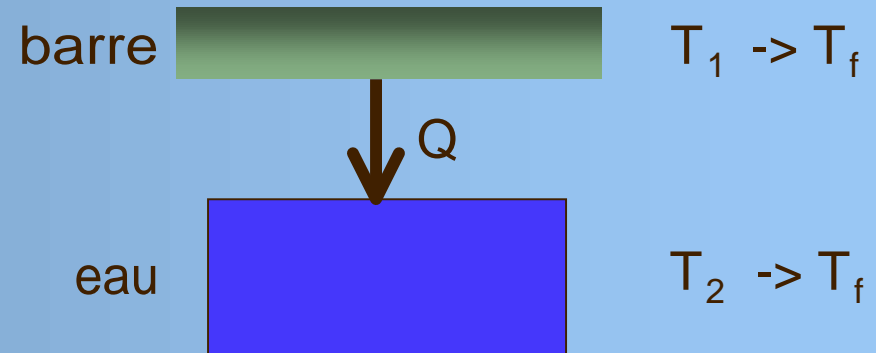
Pour l'eau:

$$dS = m_{eau} C_{eau} \frac{dT}{T} \rightarrow \Delta S_{eau} = m_{eau} C_{eau} \int \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{eau} = m_{eau} C_{eau} \log\left(\frac{T_f}{T_2}\right)$$

Pour la barre:

$$\Delta S_{barre} = m_{barre} C_{barre} \log\left(\frac{T_f}{T_1}\right) \quad T_f ?$$

Problème 7.24 (p. 258) suite



Chaleur échangée:

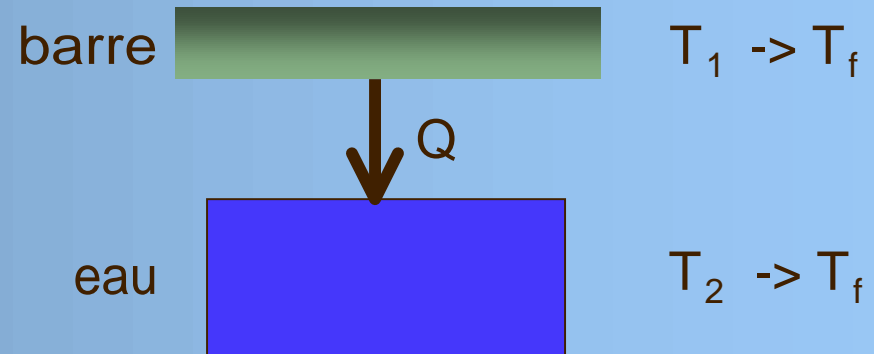
Pour l'eau:

$$Q = m_{\text{eau}} C_{\text{eau}} \Delta T = m_{\text{eau}} C_{\text{eau}} (T_f - T_2)$$

Pour la barre: $-Q = m_{\text{fer}} C_{\text{fer}} \Delta T = m_{\text{fer}} C_{\text{fer}} (T_f - T_1)$

donc $m_{\text{eau}} C_{\text{eau}} (T_f - T_2) = -m_{\text{fer}} C_{\text{fer}} (T_f - T_1)$

Problème 7.24 (p. 258) suite



et $(m_{eau} C_{eau} + m_{fer} C_{fer}) T_f = m_{eau} C_{eau} T_2 + m_{fer} C_{fer} T_1$

$$T_f = \frac{m_{eau} C_{eau} T_2 + m_{fer} C_{fer} T_1}{m_{eau} C_{eau} + m_{fer} C_{fer}} \rightarrow 27 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_{net} = m_{eau} C_{eau} \log\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + m_{barre} C_{barre} \log\left(\frac{T_f}{T_2}\right) \rightarrow 5.55 \cdot 10^3 - 3.63 \cdot 10^3 = 1.92 \cdot 10^3 \text{ kJ/K}$$

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.