

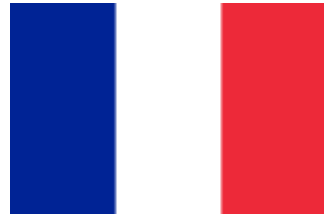
Cours 8

L'entropie



Make the doors upon a woman's wit and it will out at the casement ;
shut that and t'will out at the key-hole ;
stop that, t'will fly with the smoke out at the chimney.

ROSALIND — *As you like it*, IV i



Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822–1888



R. Clausius.

8.1 Définition

8.1.1 L'entropie est une propriété

~ et ça nous concerne ~

Un morceau d'univers,
à un instant, **possède** :

une température

une quantité de masse,

de volume,

d'énergie, etc.

...d'entropie.

Un système ne possède pas :
un courant électrique
un travail
de la chaleur, etc.

Peut-on dire en physique :

je « donne de la couleur » ?

je « donne du volume » ?

(non)

L'entropie *de quelque chose*

« l'entropie de XY diminue »

« ~~je prends de l'entropie à XY~~ »

8.1.2 Définition

Lorsqu'un système suit une évolution
réversible,
son entropie varie de sorte à ce que :

$$dS \equiv \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév}}$$

Lorsqu'un système suit une évolution
réversible,
son entropie varie de sorte à ce que :

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév}}$$

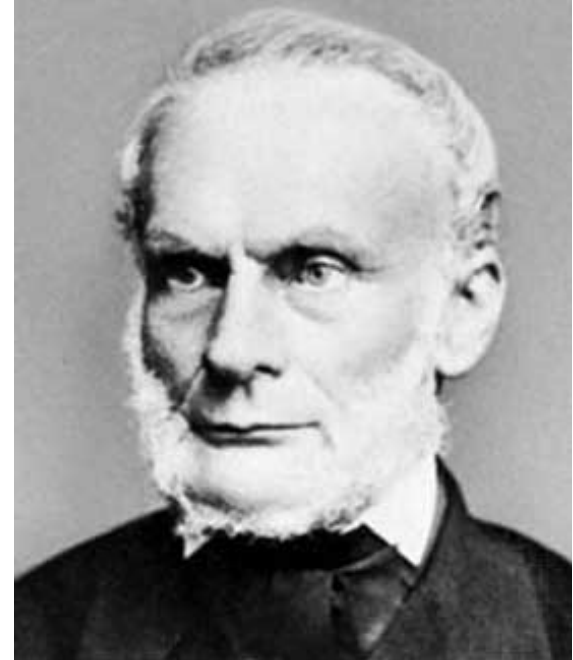
Et lorsque le système
ne suit pas une évolution réversible
de A à B ?

Débrouillez-vous pour trouver un chemin
réversible pour aller de A à B ;

$$dS \equiv \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév}}$$

$$dS \equiv \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév}}$$

Cl



Newton

Watt

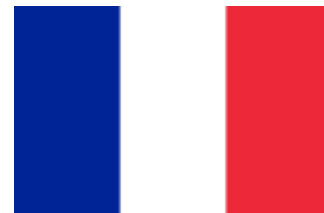
Joule

Kelvin

~~Mayer~~

Clausius

~~Carnot~~



$$dS \equiv \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév}}$$

$$1 \text{ Cl} \equiv \frac{1 \text{ Ca}}{1^\circ \text{C}}$$

$$dS \equiv \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév}}$$

$$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév.}}$$

entropie spécifique

$$s \equiv \frac{S}{m}$$

$$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$



8.1.3 Remarques

1) On ne peut pas calculer la valeur de l'entropie – seulement sa *variation*

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév.}}$$

2) Il n'existe pas d'entropimètre
(inodore, incolore, inaudible)

nous ne pouvons que *calculer*
des variations d'entropie

3) On ne peut calculer les variations
d'entropie *que* le long des évolutions
réversibles

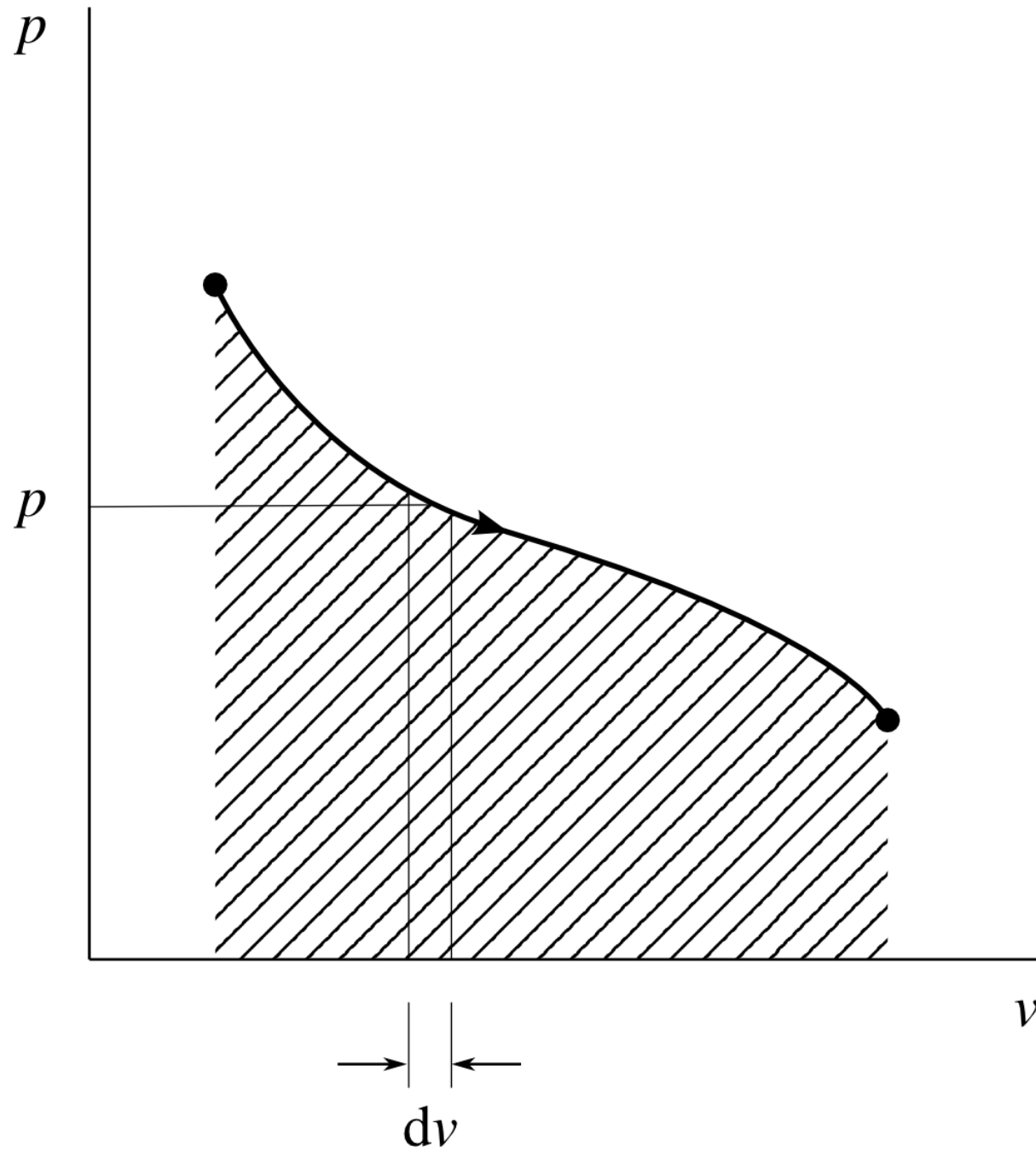
(mais ouf, il existe toujours une évolution réversible pour aller
où l'on souhaite)

8.2 Les variations d'entropie

~ plus ça change, plus c'est la même chose ~

8.2.1 Analogie avec le volume

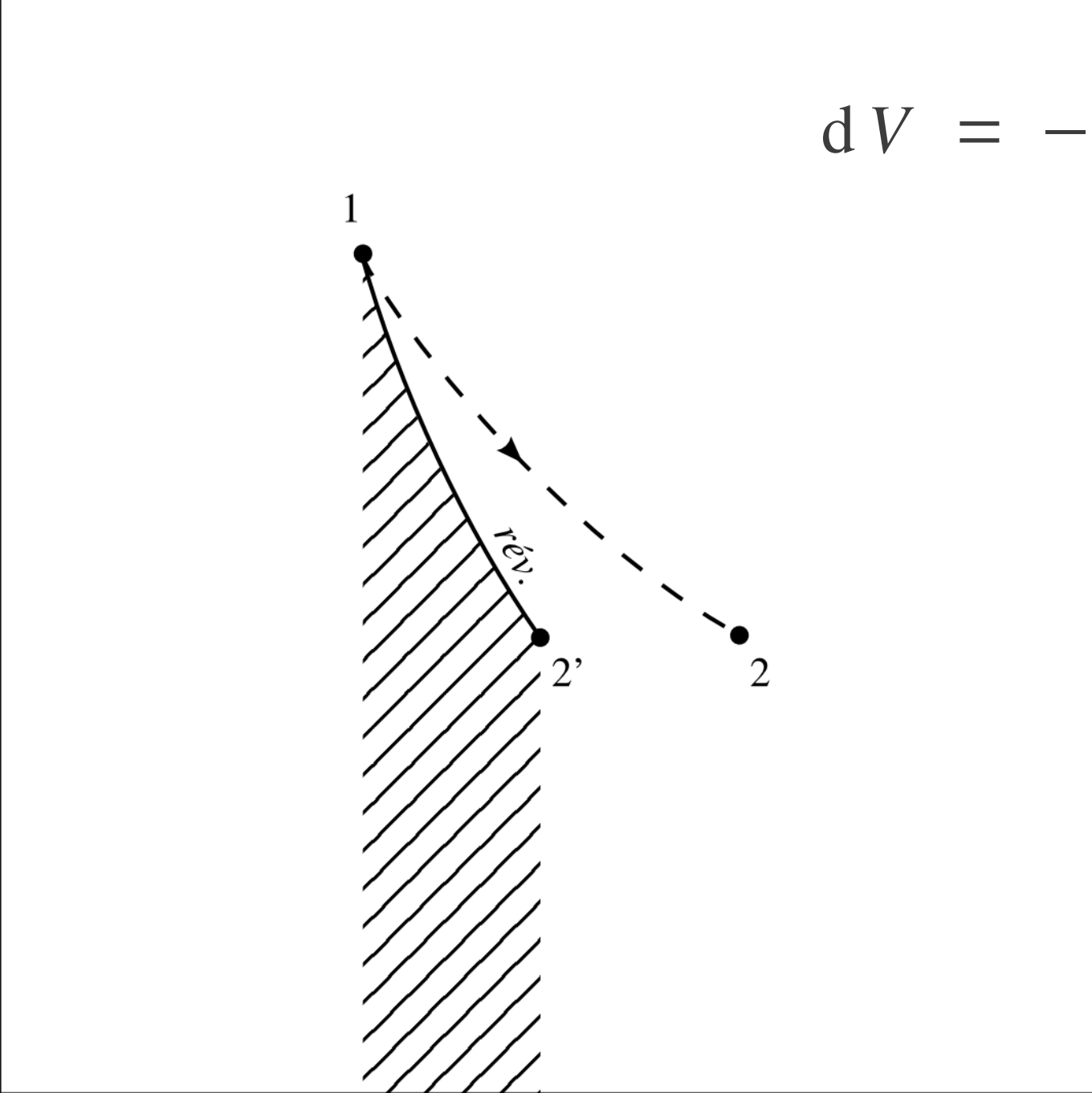
$$W_{\text{rév. } A \rightarrow B} = - \int_A^B p \, dV$$



$$W_{\text{rév. } A \rightarrow B} = - \int_A^B p \, dV$$

$$dV = - \left(\frac{dW}{p} \right)_{\text{rév.}}$$

p



$$dV = - \left(\frac{dW}{p} \right)_{rév.}$$

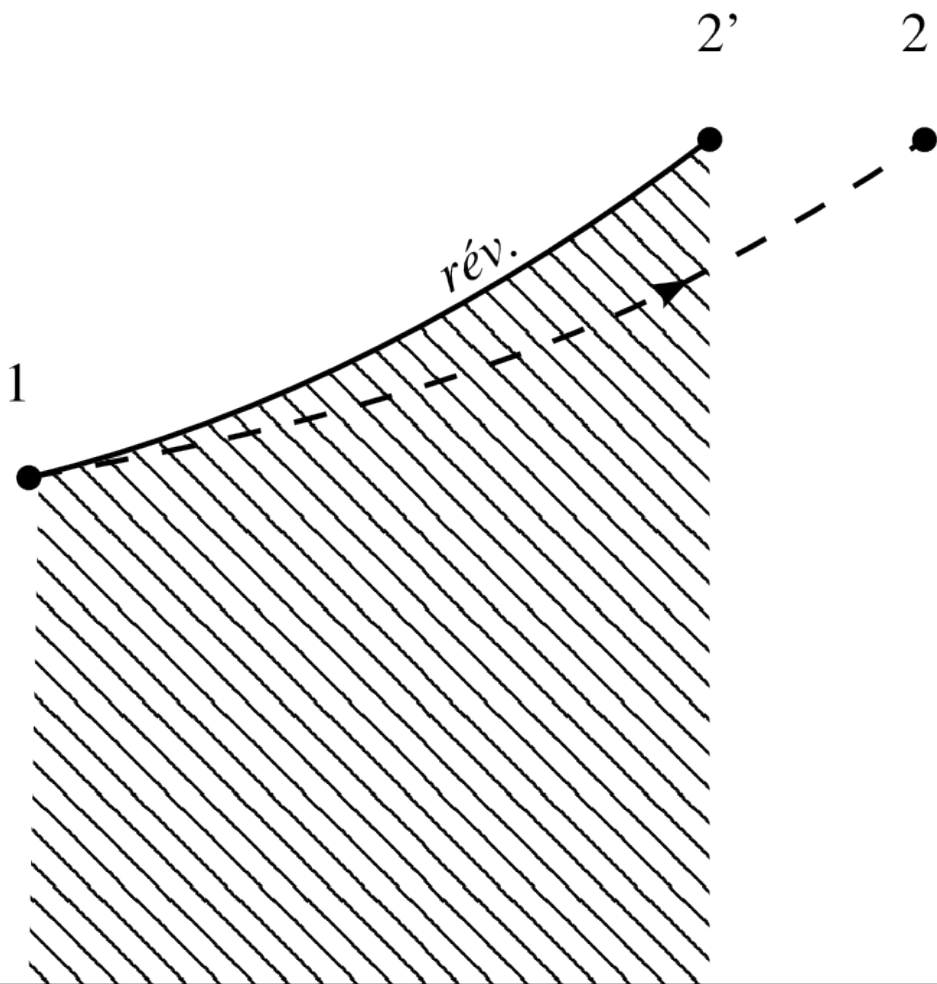
V

$$dV = - \left(\frac{dW}{p} \right)_{\text{rév.}}$$

$$\Delta V = - \int_A^B \left(\frac{dW}{p} \right)_{\text{rév.}}$$

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B (p \, dV)_{\text{rév}}$$

$$Q_{A \rightarrow B} = \int_A^B (T \, dS)_{\text{rév}}$$

T  S

8.2.2 Les diagrammes température-entropie

Réversible :

$$d s = \frac{d q}{T}$$

Adiabatique :

$$d q = 0$$

$$d s = 0$$

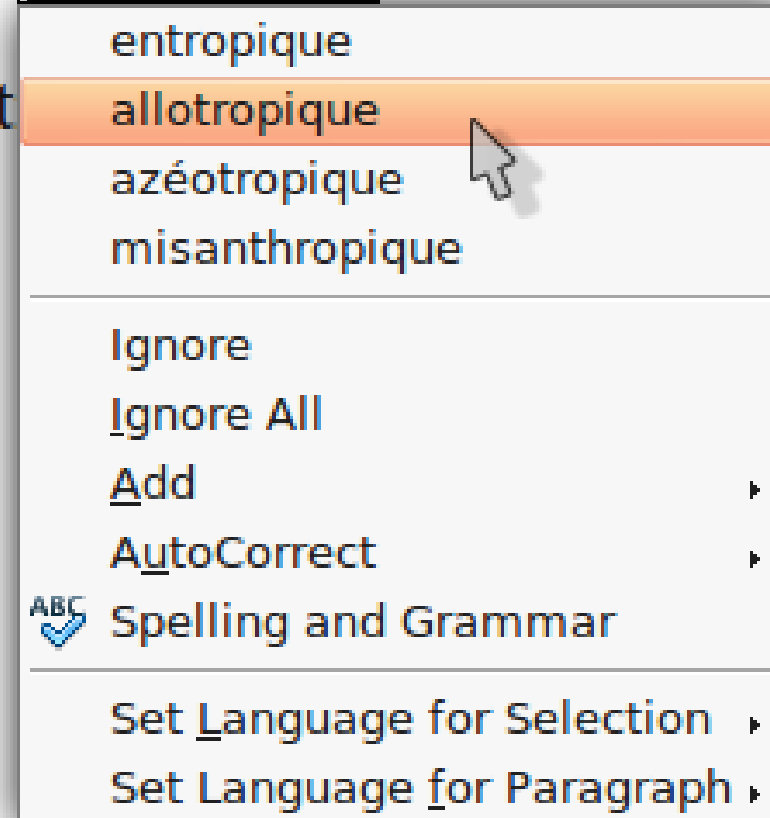
adiabatique + réversible :

à entropie constante

« iso-entropique »

isentropique

$ds = dQ/T$. De plus, si elle est adiabatique, $dQ=0$ et ainsi
on adiabatique réversible est dite isentropique, c'est à
à entropie constante, son évolution



T



adiabatique réversible
(iso-entropique ou isentropique)

S

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév.}}$$

T



*apport de chaleur
ou irréversibilité dans la compression/détente*



perte de chaleur

S

Avons-nous fait un cycle ?
alors, reviennent à leur valeur initiale :

L'énergie

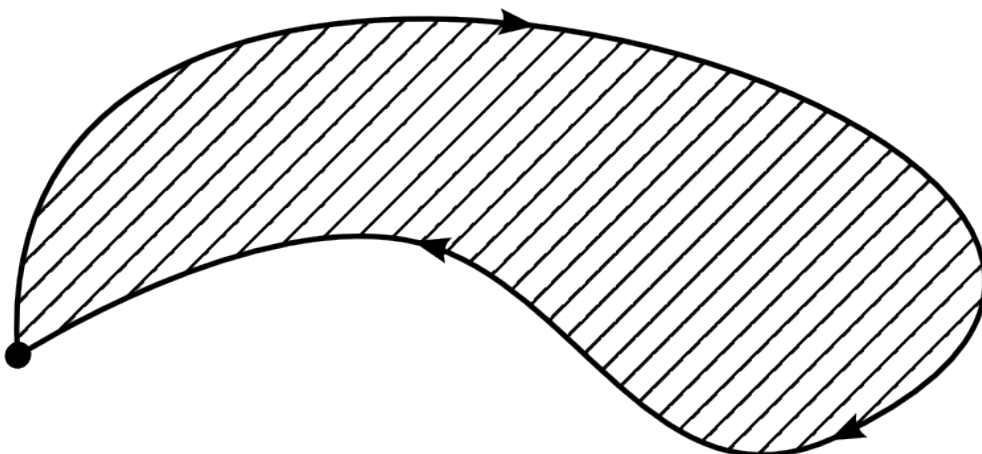
La température

Le volume

La masse, etc

.... l'entropie.

T



S

Carnot :

deux isothermes

séparées par

deux adiabatiques réversibles

Carnot :

deux isothermes

séparées par

deux isentropiques

p

2

Q_{TH}

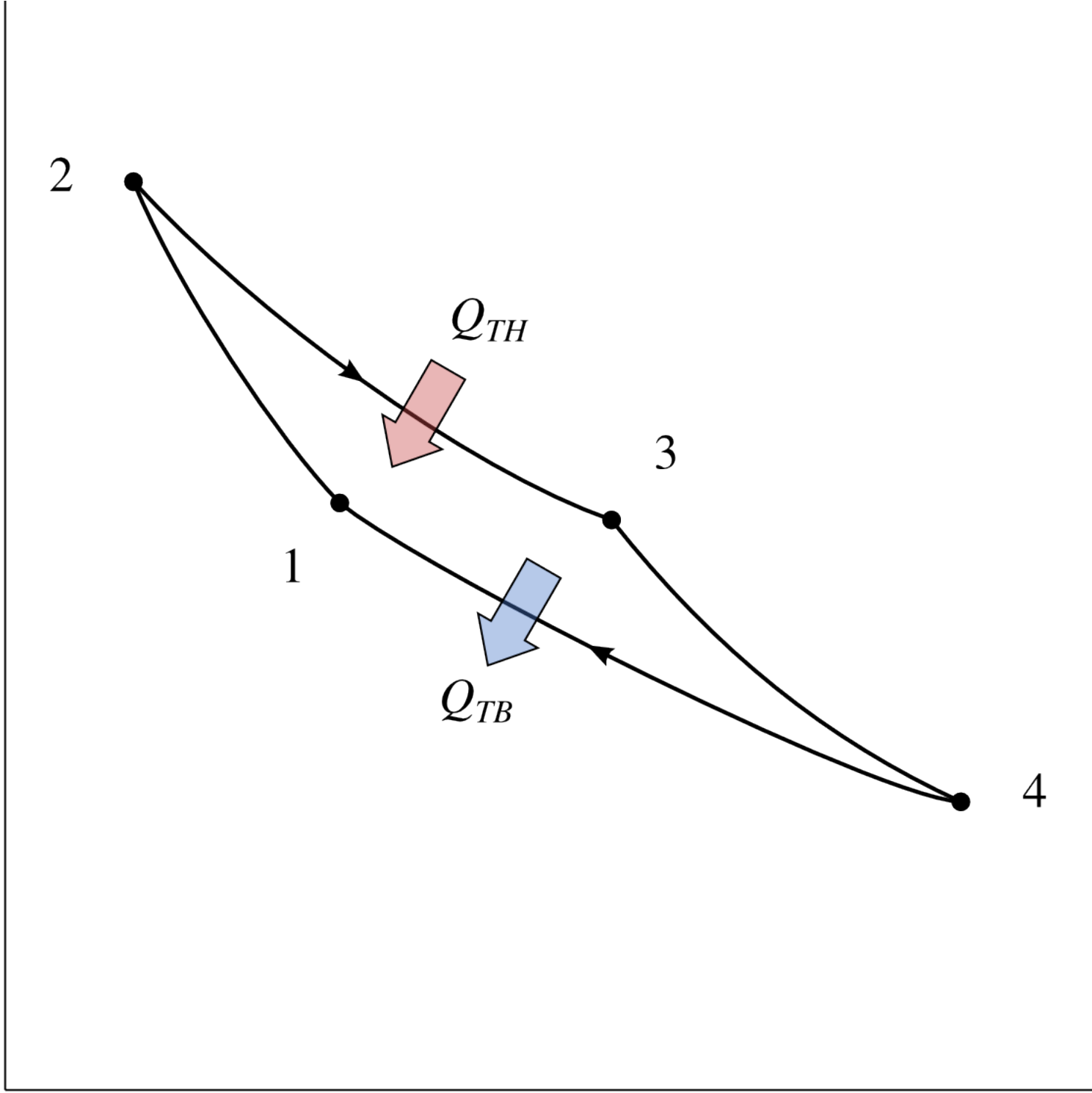
3

1

Q_{TB}

4

v



T

2

3

Q_{TH}



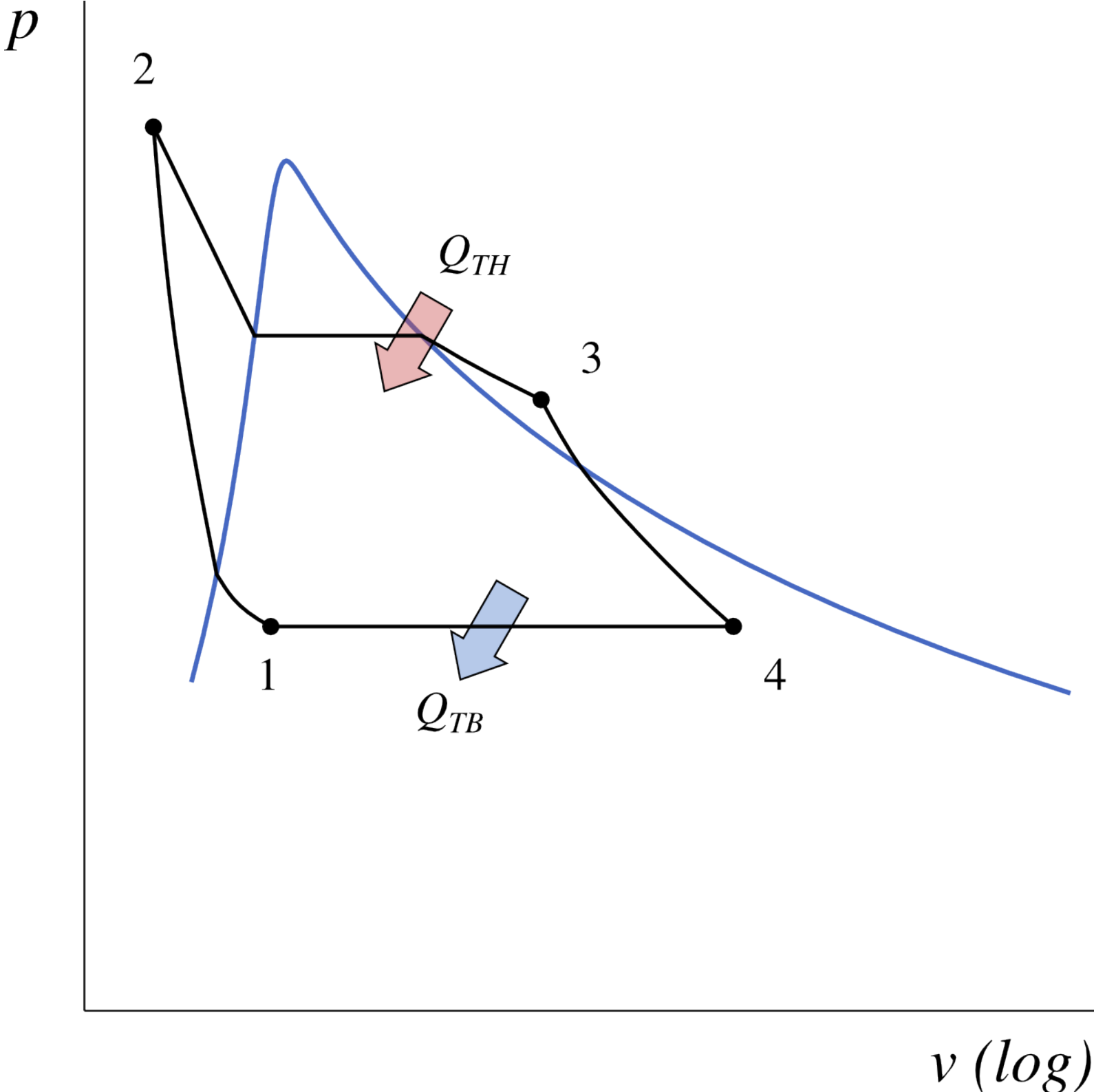
1

4

Q_{TB}



S



8.2.3 Variations d'entropie d'un gaz parfait

$$q_{1 \rightarrow 2} + w_{1 \rightarrow 2} = \Delta u$$

Si réversible :

$$\int_1^2 T \, ds - \int_1^2 p \, dv = \Delta u$$

Sur un chemin réversible de 1 à 2

$$\int_1^2 T \, ds - \int_1^2 p \, dv = \Delta u$$

$$T \, ds - p \, dv = du$$

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$$

Sur un chemin réversible de 1 à 2
Si on a un gaz parfait

$$u = c_v T$$

$$d s = \frac{d u}{T} + \frac{p}{T} d v$$

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$$

$$d s = \frac{c_v d T}{T} + \frac{R}{v} d v$$

$$d s = c_v \frac{d T}{T} + R \frac{d v}{v}$$

Sur un chemin réversible de 1 à 2
Si on a un gaz parfait

$$d s = c_v \frac{d T}{T} + R \frac{d v}{v}$$

$$\Delta s = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Ne dépend plus que du début et de la fin

= pour toute évolution !

$$\Delta s = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

La variation d'entropie peut être *calculée* avec la variation des autres propriétés d'un gaz parfait.

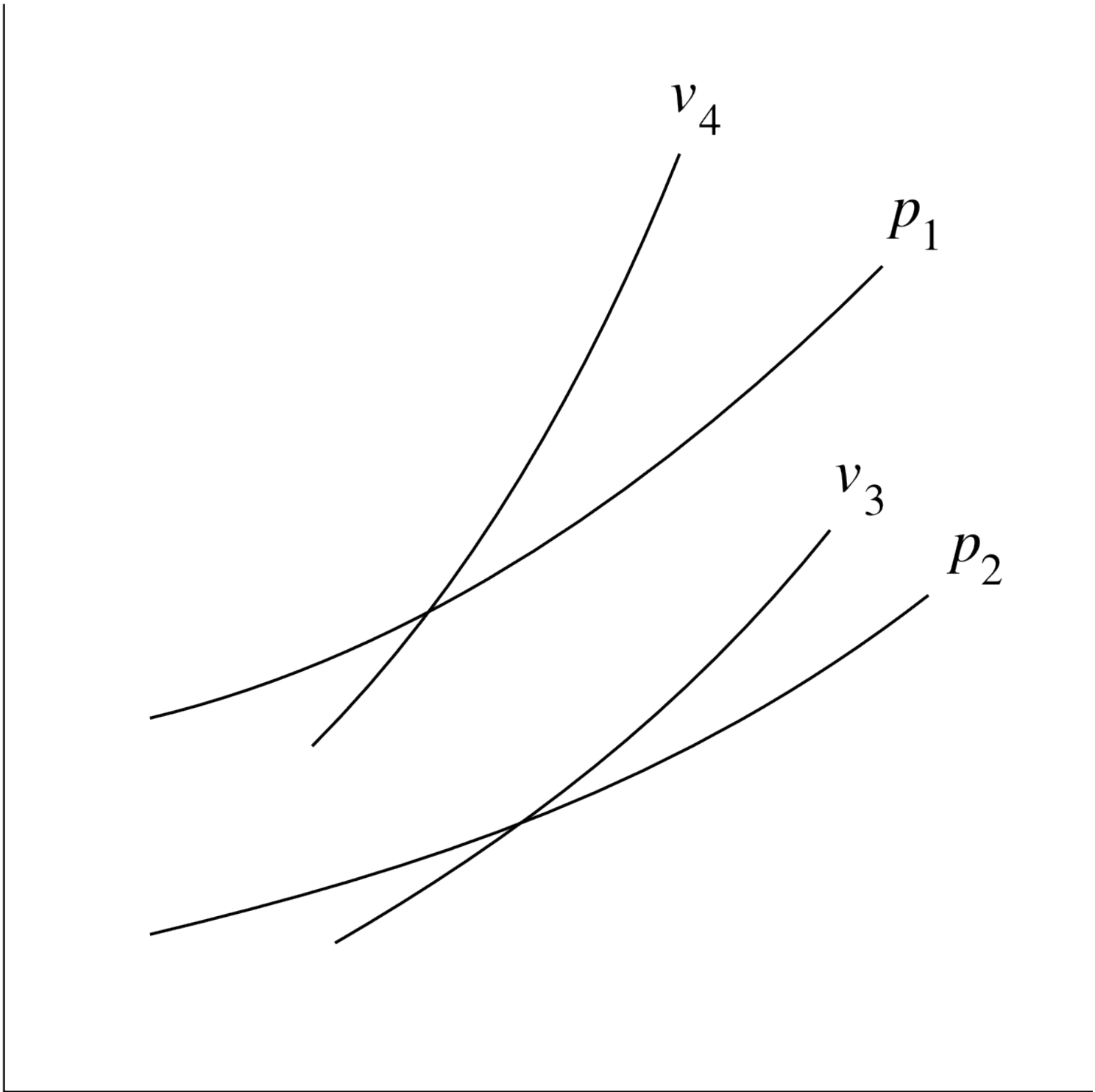
À pression ou à volume constant :

$$\Delta s_{pcste} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta s_{vcste} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

La variation d'entropie peut être *calculée* avec la variation des autres propriétés d'un gaz parfait.

T



S

Exemple :

- 2 kg d'air chauffé à pression constante de 2 bar, depuis 10°C jusqu'à 100°C
- Quelle est la variation d'entropie ?

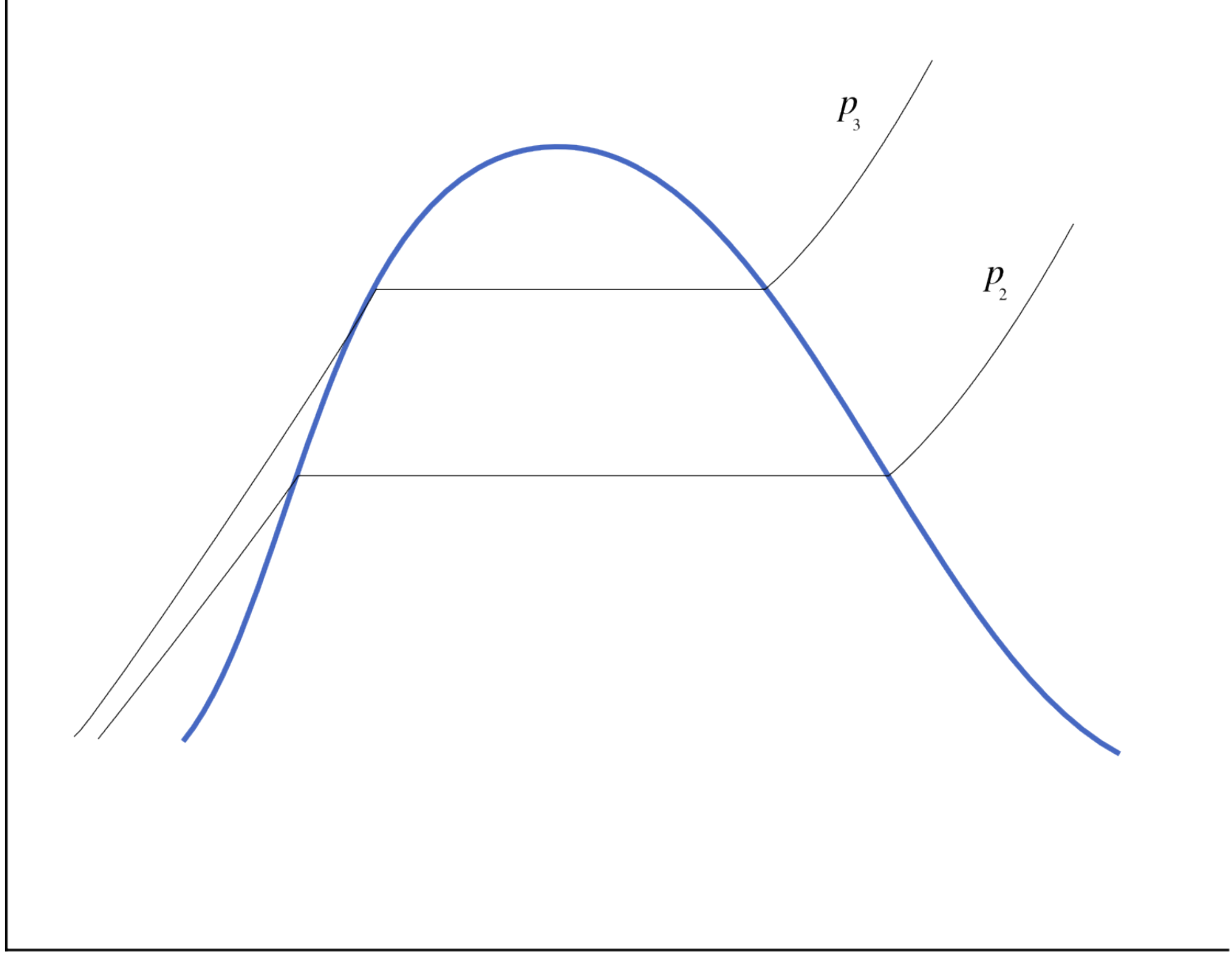
Exemple :

- 0,5 kg d'air refroidi lentement à température constante
- De 1 bar et 50°C jusqu'à 5 bar
- Quelle est la variation d'entropie ?

Exemple

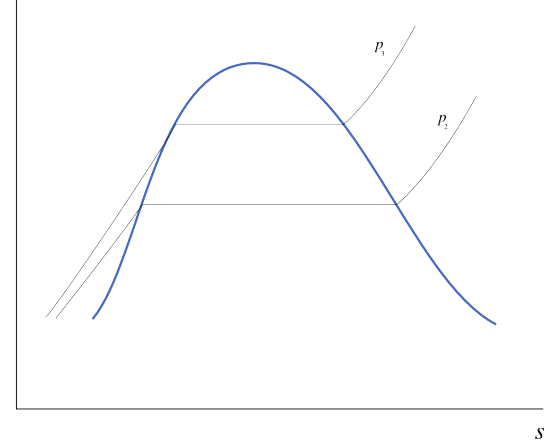
- De l'air détendu de façon adiabatique réversible
- Depuis 30 bar et 600K jusqu'à 1 bar
- Quelle est la température finale ?

8.2.4 Variations d'entropie d'un liquide/vapeur

T  S

$^{\circ}\text{C}$	$\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$
T	ν	u	h	s
$p = 1,6 \text{ MPa}$ $(T_{sat} = 201,37^{\circ}\text{C})$				
10	0,001	42	43,6	0,1509
20	0,001001	83,8	85,4	0,2962
50	0,001011	209,1	210,7	0,7031
100	0,001043	418,6	420,3	1,306
200	0,001156	850,4	852,3	2,3305
300	0,15866	2 781,5	3 035,4	6,8863
500	0,22029	3 120,1	3 472,6	7,5409
600	0,24999	3 293,9	3 693,9	7,81
700	0,2794	3 473,5	3 920,5	8,0557
800	0,30865	3 659,5	4 153,3	8,2834
900	0,3378	3 852,1	4 392,6	8,4965
1 000	0,36687	4 051,2	4 638,2	8,6974
1 100	0,39589	4 256,6	4 890	8,8878
1 200	0,42487	4 467,9	5 147,7	9,0689
1 500	0,51169	5 133,7	5 952,4	9,5656
2 000	0,65615	6 326,8	7 376,6	10,272

Entre les points de saturation :



$$s_x = s_L + x s_{LV}$$

Exemple

- De l'eau à 240°C et 6 bar
- Arrive à 130°C avec $u=1000$ kJ/kg
- Quelle est la variation d'entropie ?

Exemple

- On chauffe lentement 2kg d'eau à température constante
- Depuis liquide saturé à 300°C, jusqu'à un volume de 2 m³
- Combien faut-il de chaleur ?

Exemple (très utile)

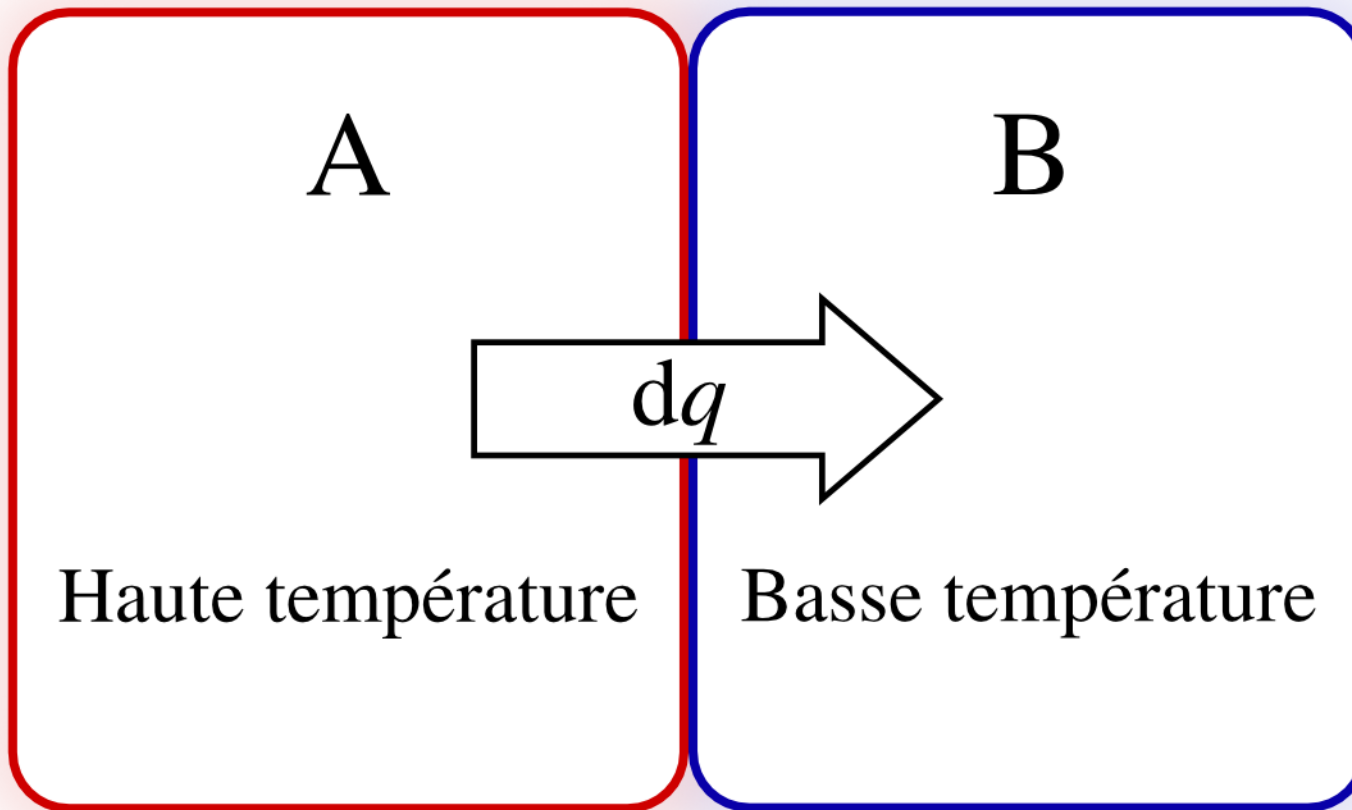
- Une turbine à vapeur adiabatique réversible
- La vapeur rentre à 40 bar et 500°C
- On la détend jusqu'à 0,5 bar
- Quelle est la puissance ?

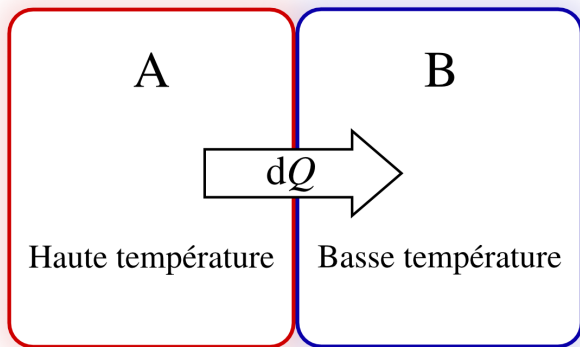
8.3 Prédire le sens des transformations

~ elle est partie par là ~

8.3.1 Irréversibilités

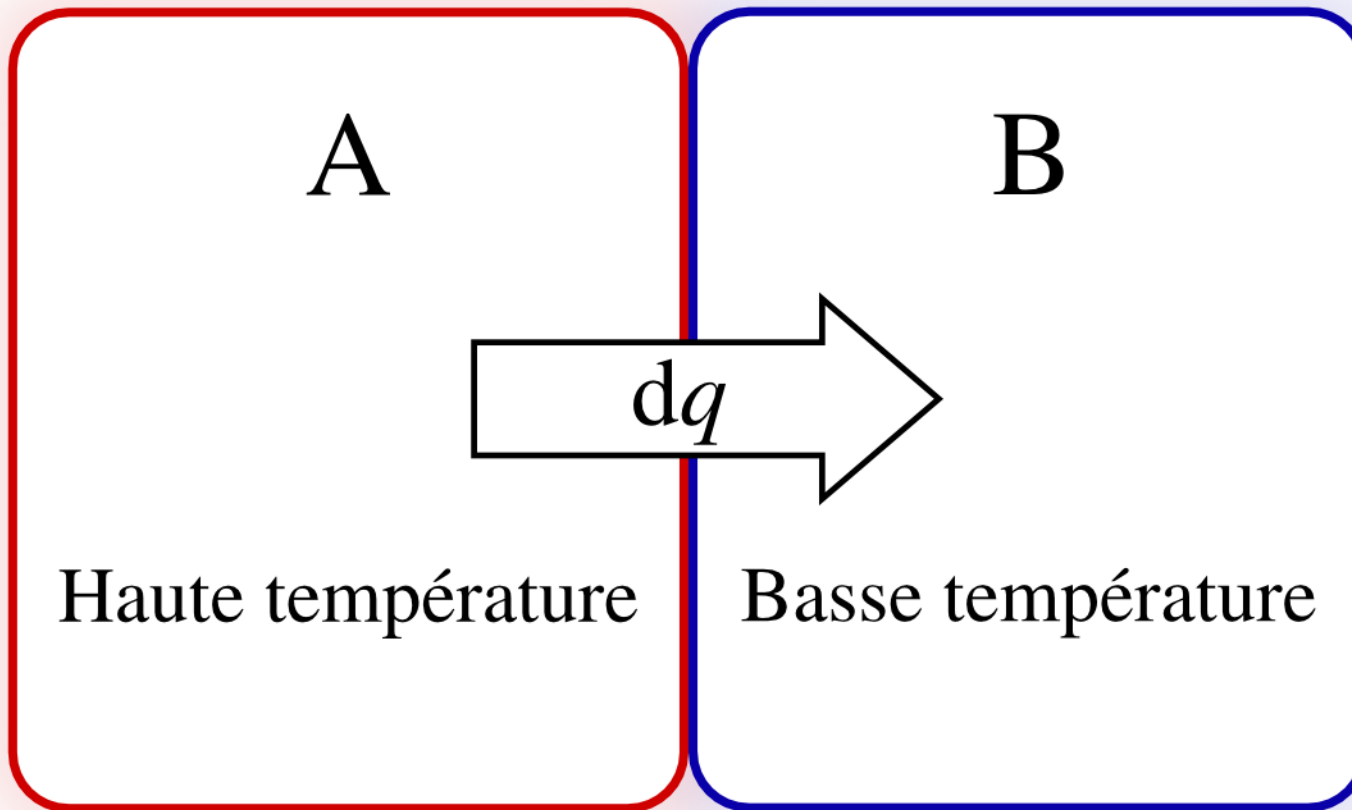
lors des transferts de chaleur

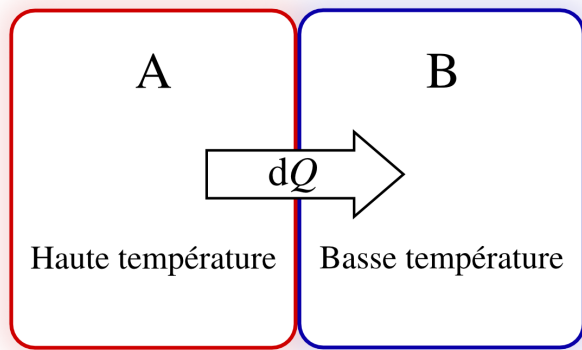




$$d s_A = -\frac{d Q}{T_A}$$

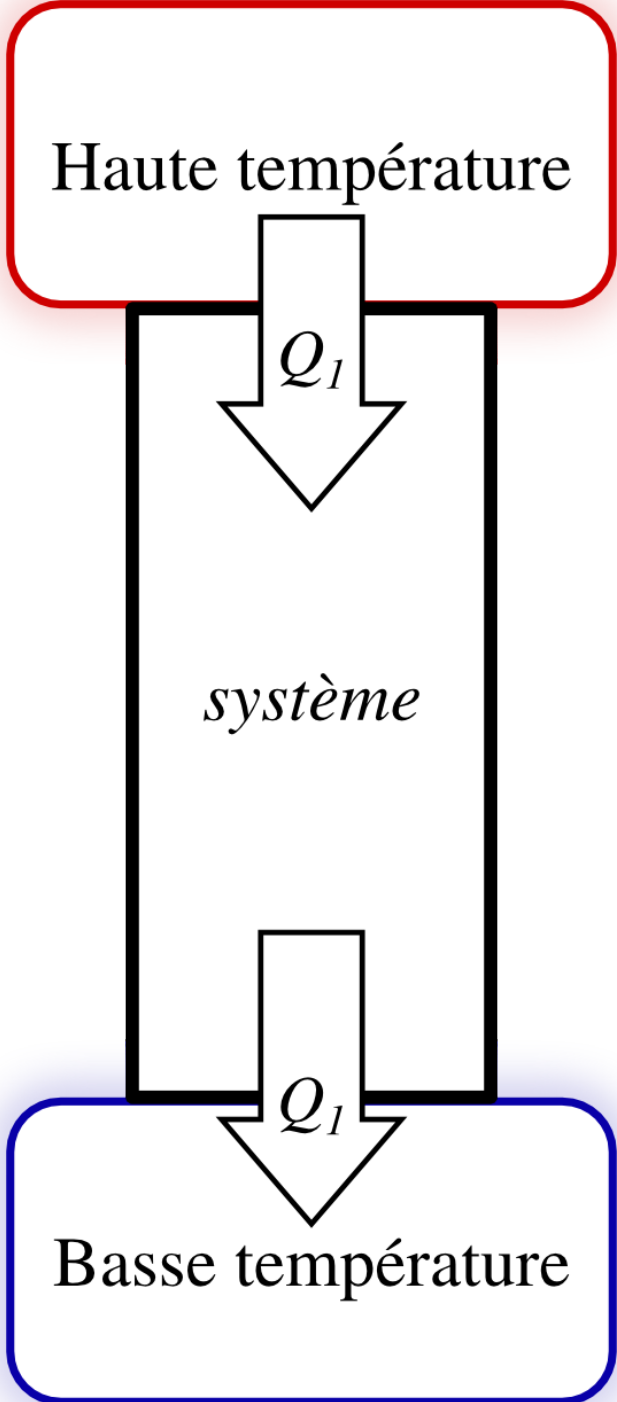
$$d s_B = +\frac{d Q}{T_B}$$



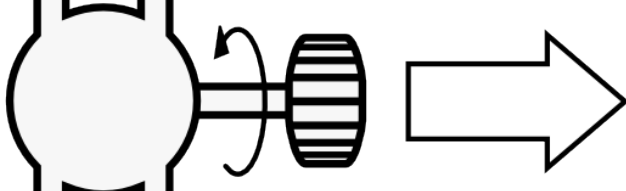
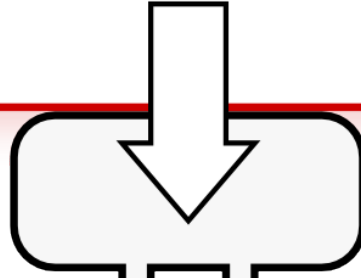


$$d s_G = d s_A + d s_B$$

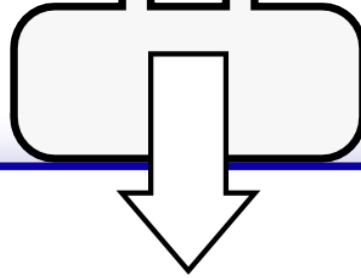
$$d s_G = \frac{d Q}{T_B} - \frac{d Q}{T_A}$$

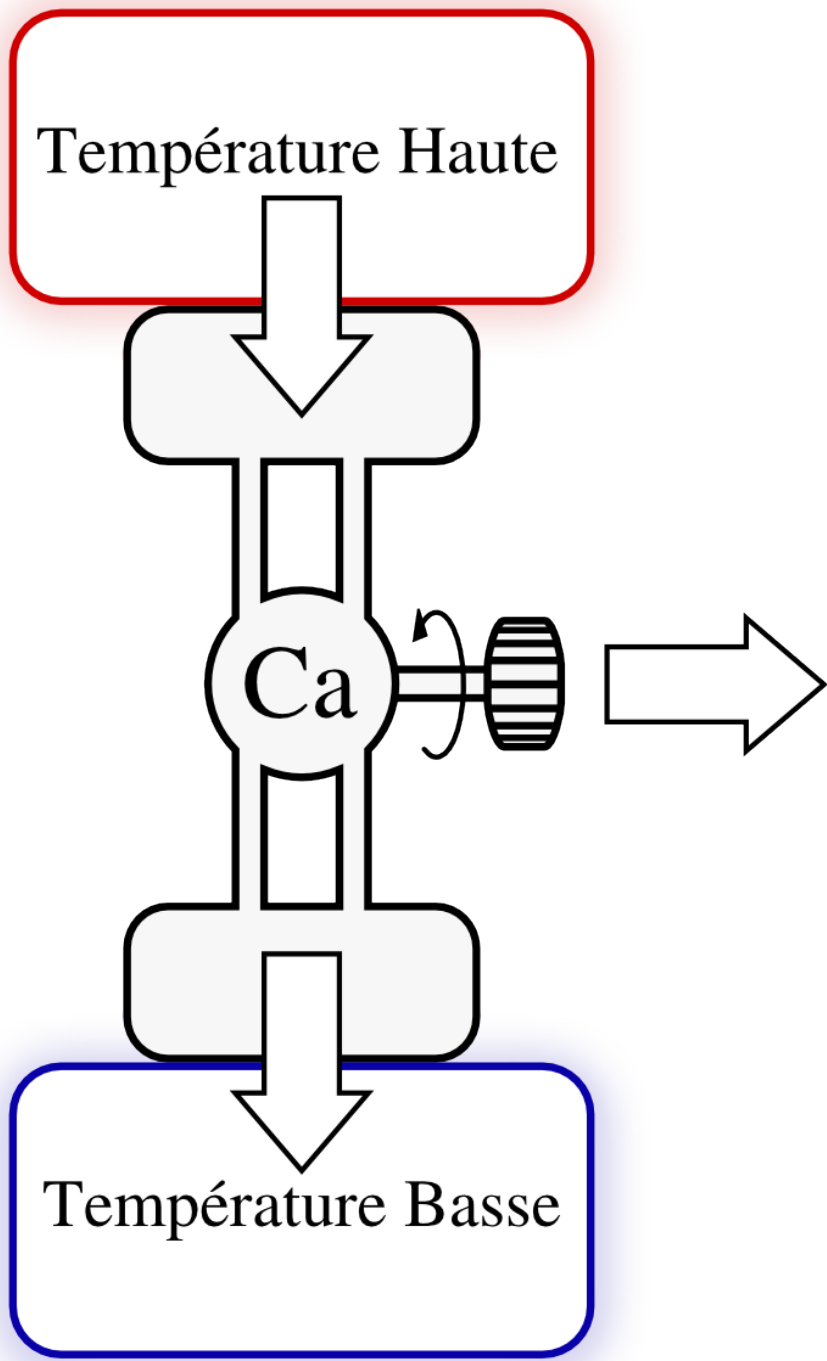


Température Haute



Température Basse

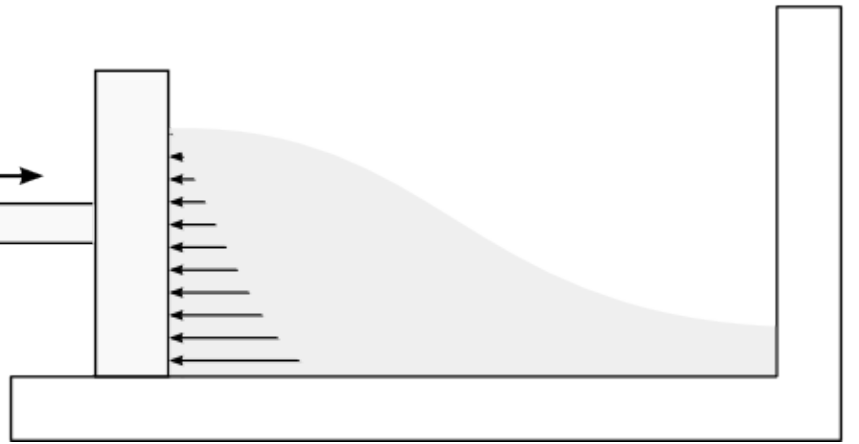
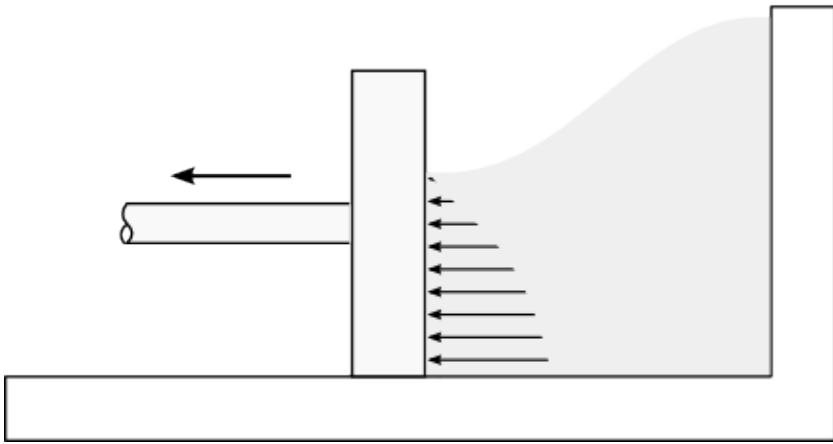
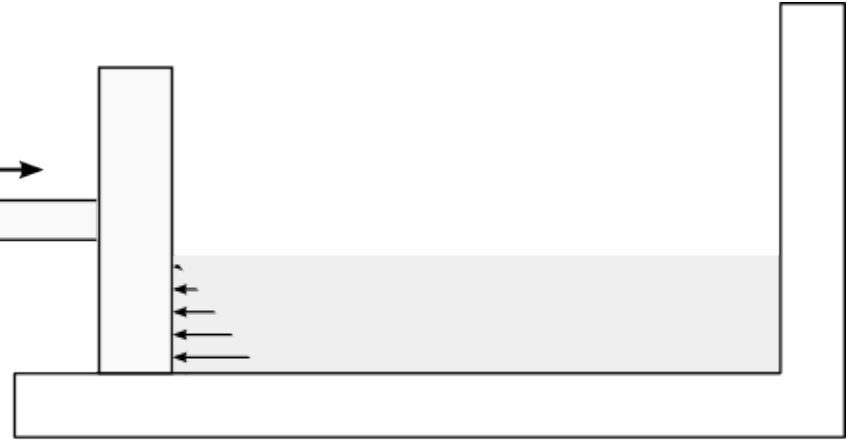
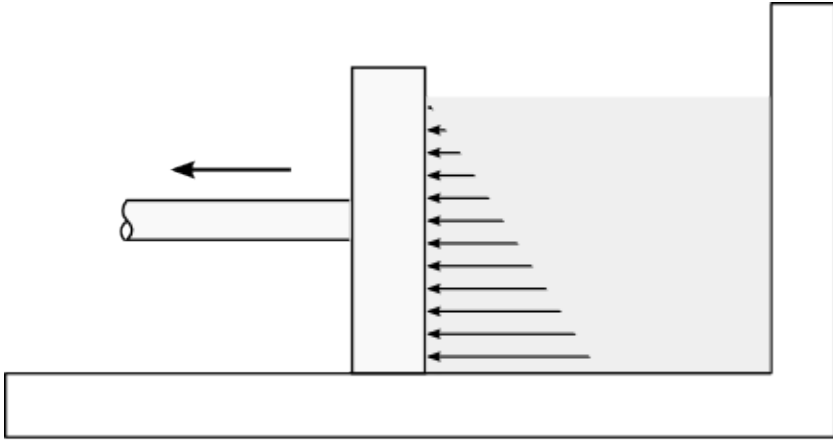






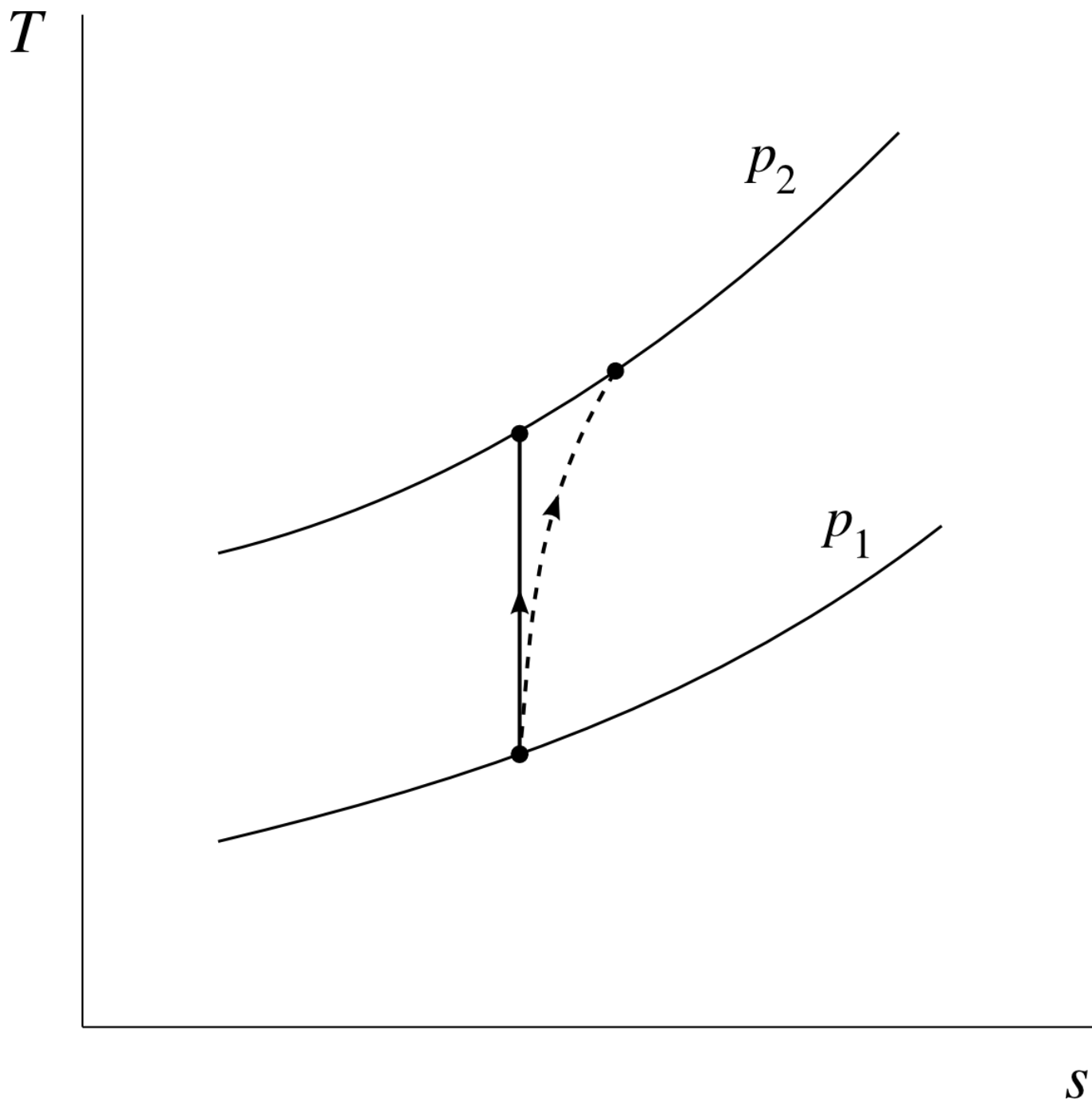
8.3.2 Irréversibilités

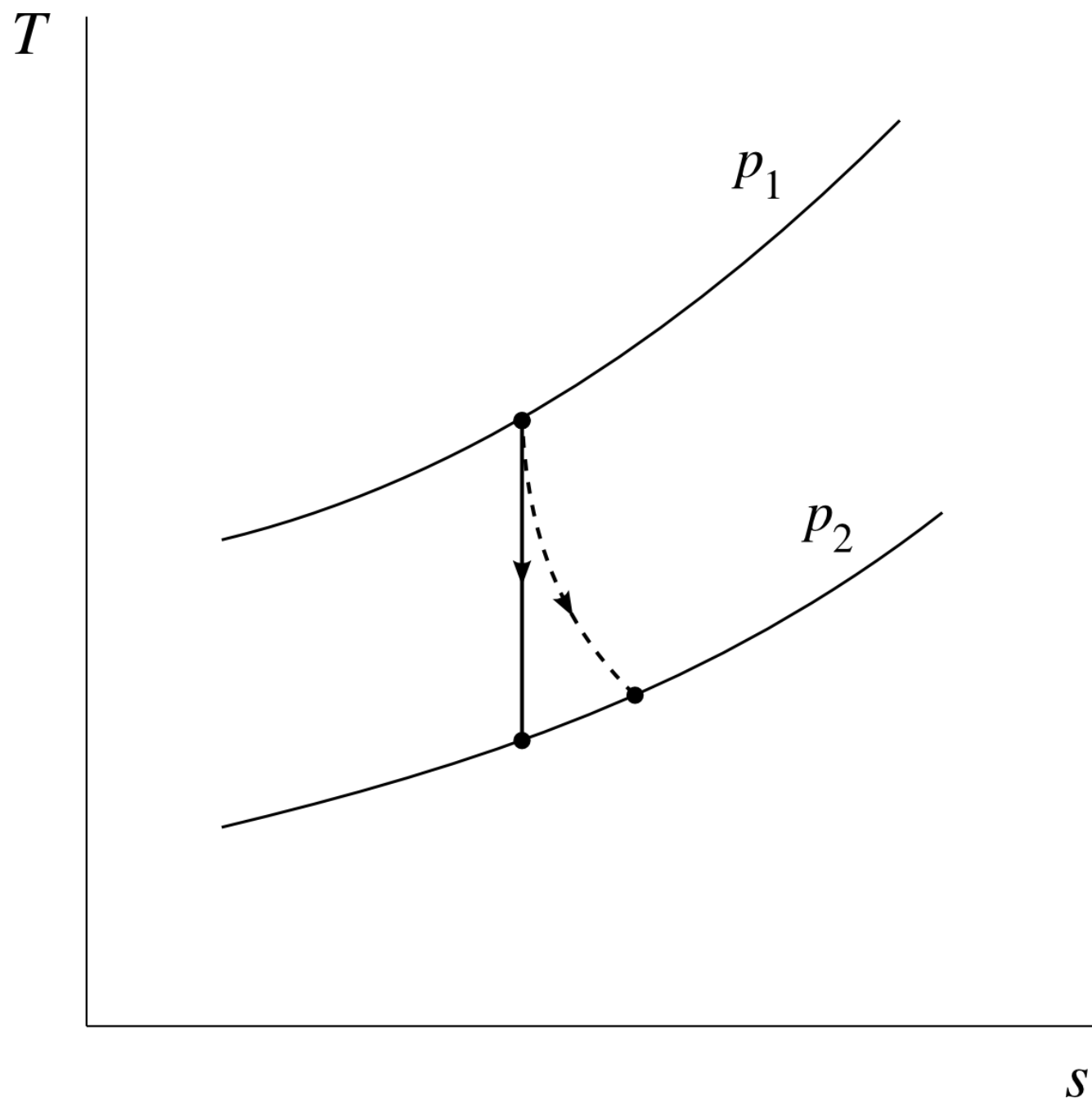
lors des compressions et détente



Compression/détente brutale :

- Pression hétérogène
- Turbulence interne
- Conversion énergie cinétique en chaleur
 - Le travail est transformé en chaleur à l'intérieur du gaz !
 - Pour reproduire l'expérience de façon réversible, il va falloir chauffer ($ds > 0$)





8.3.3 Le second principe et l'entropie

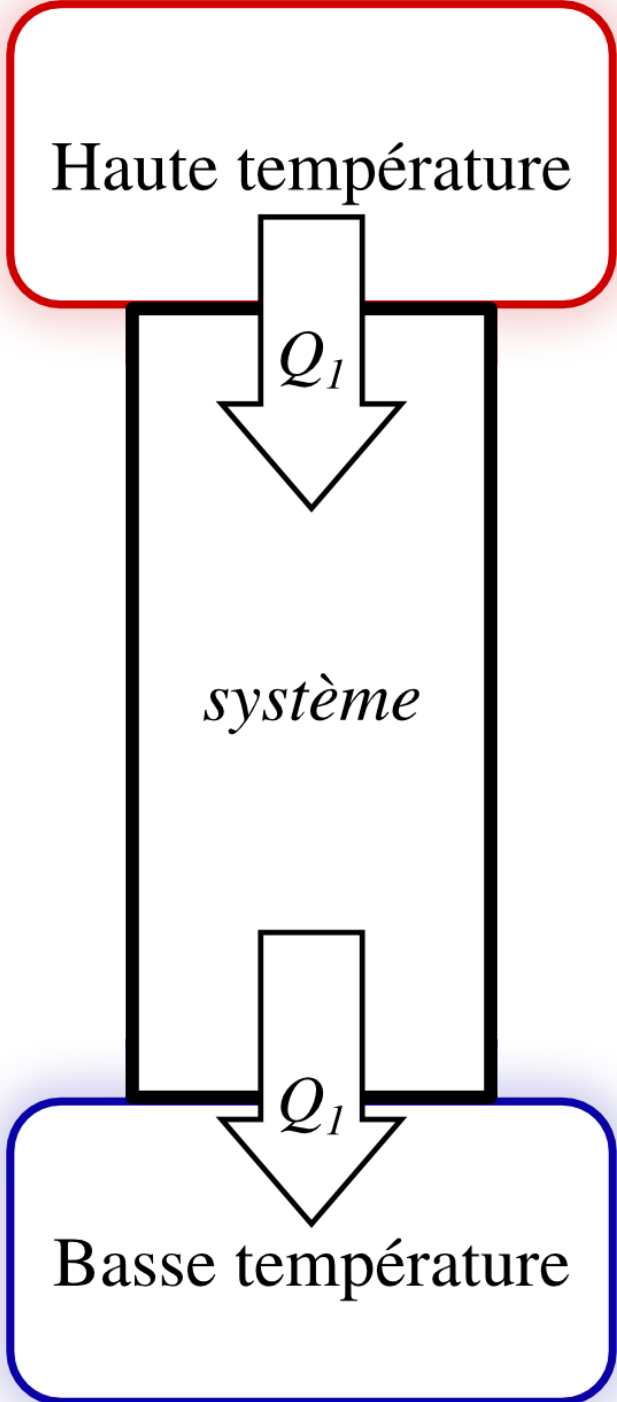
~ la patate chaude de la thermodynamique ~

Pour tout système isolé,
pour n'importe quelle évolution,

$$\Delta s \geq 0$$

Pour que l'entropie d'un système isolé
n'augmente pas :

- Pression homogène
(pas de transformation interne de travail en
chaleur)
- Température homogène
(transfert irréversible)



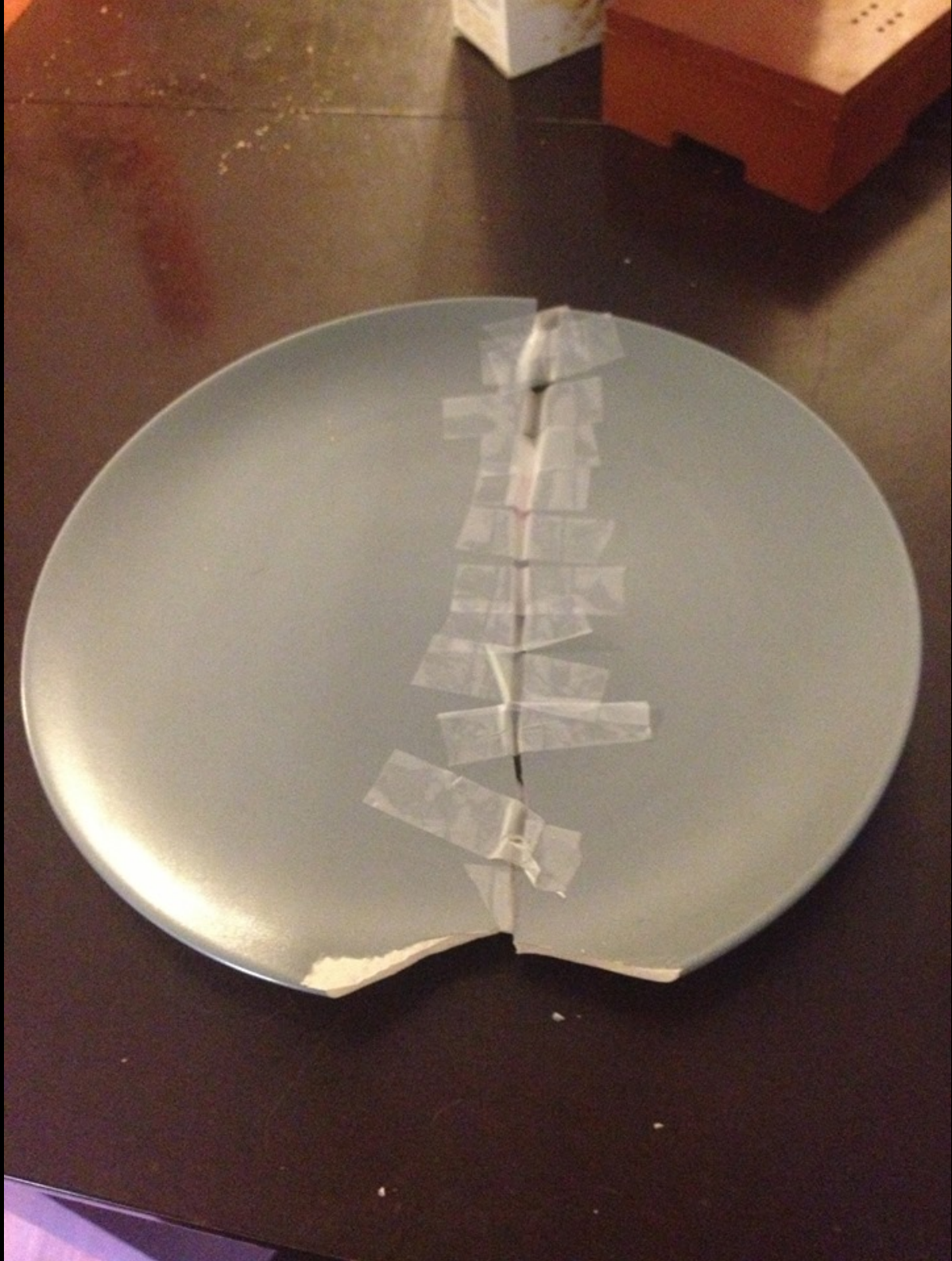
Je peux toujours ramener mon fluide à son
état original (même entropie),
mais au prix d'une augmentation au moins
égale de l'entropie de l'environnement

Pour tout système isolé,
pour n'importe quelle évolution,

$$\Delta s \geq 0$$

R. Clausius.

8.3.4 Prédire le sens des transformations



Méthode :

- Trouver un chemin réversible de A à B
- Le long de ce chemin, calculer $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rév.}}$
(on obtient ΔS)
- Comparer avec $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{chemin réel}}$

Trois possibilités

- Si les deux intégrales sont égales,
la transformation est réversible

- Si $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{chemin réel}} < \Delta S$
la transformation est irréversible

- Si $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{chemin réel}} > \Delta S$
la transformation est impossible (mauvais sens!)

Exemple

- De l'air qui évolue sans transfert de chaleur
- Un état X à 5 bar et 100°C
- Un état Y à 1 bar et 5°C
- Quel est le seul sens dans lequel l'évolution peut avoir lieu ?

Exemple

- De l'eau suit une évolution pendant laquelle on lui a apporté 1 MJ/kg de chaleur (sa température étant alors figée à 130°C)
- Un état X : liquide saturé à 130°C
- Un état Y : vapeur saturée à 170°C
- Quel est le seul sens dans lequel l'évolution peut avoir lieu ?

Le sens de la vie est :

$$\Delta S > \int_A^B \left(\frac{d q}{T} \right)_{\text{chemin réel}}$$

8.4 L'entropie et l'univers

~ thermodynamique apocalyptique ~

8.4.1 À quoi sert l'entropie ?

« À quoi sert l'énergie ? »

L'entropie est

« ce qui ne varie pas lorsqu'on comprime et détend les fluides de façon idéale ».

→ permet de quantifier les propriétés d'un liquide/vapeur à la sortie d'une turbine

L'entropie est

« ce qui ne peut que augmenter
dans un système isolé lorsqu'il change »

→ permet de prédire dans quel sens une
transformation peut
ou ne peut pas avoir lieu

8.4.2 Contexte

~ le making-of de l'entropie ~

William Thomson “Lord Kelvin”

1850 (28 ans)

[*Cambridge Philosophical Society Proceedings for June 5, 1848; and Phil. Mag., Oct. 1848.*]

ART. XXXIX. ON AN ABSOLUTE THERMOMETRIC SCALE FOUNDED ON CARNOT'S THEORY OF THE MOTIVE POWER OF HEAT*, AND CALCULATED FROM REGNAULT'S OBSERVATIONS†.

THE determination of temperature has long been recognized as a problem of the greatest importance in physical science. It has accordingly been made a subject of most careful attention, and, especially in late years, of very elaborate and refined experimental researches‡; and we are thus at present in possession of as complete a practical solution of the problem as can be desired, even for the most accurate investigations. The theory of thermometry is however as yet far from being in so satisfactory a state. The principle to be followed in constructing a thermometric scale might at first sight seem to be obvious, as it might appear that a perfect thermometer would indicate equal additions of heat, as corresponding to equal elevations of temperature, estimated by the numbered divisions of its scale. It is however now recognized (from the variations in the specific heats of bodies) as an experimentally demonstrated fact that thermometry under this condition is impossible,

* Published in 1824 in a work entitled *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu*, by M. S. Carnot. Having never met with the original work, it is only through a paper by M. Clapeyron, on the same subject, published in the *Journal de l'École Polytechnique*, Vol. xiv. 1834, and translated in the first volume of Taylor's *Scientific Memoirs*, that the Author has become acquainted with Carnot's Theory.—W. T. [Note of Nov. 5th, 1881. A few months later through the kindness of my late colleague Prof. Lewis Gordon, I received a copy of Carnot's original work and was thus enabled to give to the Royal Society of Edinburgh my "Account of Carnot's theory" which is reprinted as Art. XLI. below. The original work has since been republished, with a biographical notice, Paris, 1878.]

† An account of the first part of a series of researches undertaken by M. Regnault by order of the French Government, for ascertaining the various physical data of importance in the Theory of the Steam Engine, is just published in the *Mémoires de l'Institut*, of which it constitutes the twenty-first volume (1847). The second part of the researches has not yet been published. [Note of Nov. 5, 1881. The continuation of these researches has now been published: thus we have for the whole series, Vol. I. in 1847; Vol. II. in 1862; and Vol. III. in 1870.]

‡ A very important section of Regnault's work is devoted to this object.

“Within a finite period of past time the earth must have been, and within a finite period of time to come the earth must again be unfit for the habitation of man as at present constituted, unless operations have been or are to be performed which are impossible under the laws to which the known operations going on in the material world are subject”

other cases also.

Let a certain quantity of *permanent gas*, say a unit of weight, be given. To determine its present condition, three quantities are necessary; the pressure under which it exists, its volume, and its temperature. These quantities stand to each other in a relation of mutual dependence, which, by a union of the laws of Mariotte and Gay-Lussac*, is expressed in the following equation:

$$pv = R(a + t), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I.)$$

where p , v , and t express the pressure, volume, and temperature of the gas in its present state, a a constant equal for all gases,

and R also a constant, which is fully expressed thus, $\frac{p_0 v_0}{a + t_0}$, where

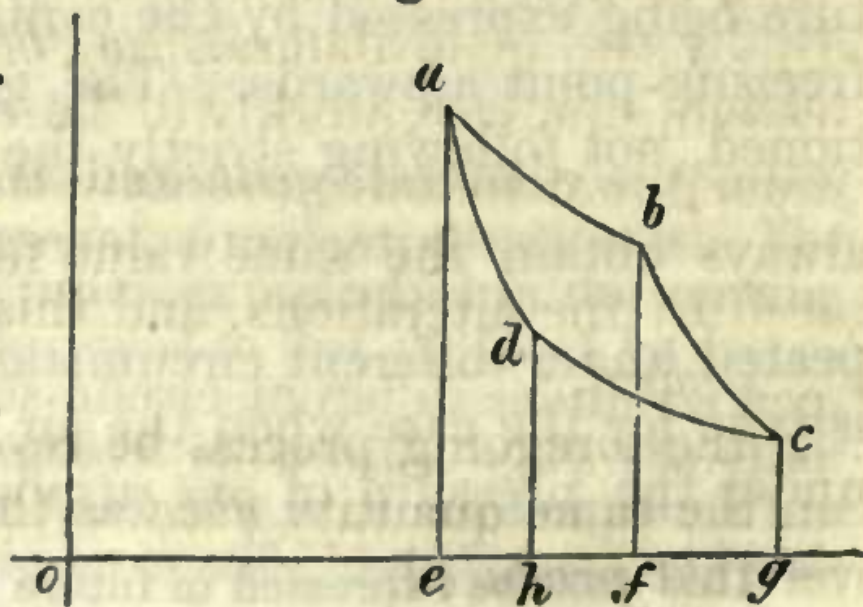
p_0 , v_0 , and t_0 express contemporaneous values of the above three quantities for any other condition of the gas. This last constant is therefore different for different gases, being inversely proportional to the specific weight of each.

It must be remarked, that Regnault has recently proved, by a series of very careful experiments, that this law is not in all strictness correct. The deviations, however, for the permanent gases are very small, and exhibit themselves principally in those cases where the gas admits of condensation. From this it would

we propose following his method with permanent gases in the first instance, introducing, however, some slight modifications rendered necessary by our maxim.

In the annexed figure let oe represent the volume, and ea the pressure of the unit weight of gas when its temperature is t ; let us suppose the gas to be contained in an expansible bag, with which, however, no exchange of heat is possible. If the gas be permitted to expand, no new heat being added, the temperature will fall. To avoid

Fig. 1.



anderer Zustände wieder in den Anfangszustand zurückgelangt, so muß der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck $\frac{dQ}{T}$ das vollständige Differential einer GröÙe seyn, welche nur vom augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers, und nicht von dem Wege, auf welchem er in denselben gelangt ist, abhängt. Bezeichnen wir diese GröÙe mit S , so können wir setzen:

$$(59) \quad dS = \frac{dQ}{T},$$

oder, wenn wir uns diese Gleichung für irgend einen umkehrbaren Vorgang, durch welchen der Körper aus dem gewählten Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand gelangen kann, integrirt denken, und dabei den Werth, welchen die GröÙe S im Anfangszustande hat, mit S_0 bezeichnen:

$$(60) \quad S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}.$$

Diese Gleichung ist in ganz analoger Weise zur Bestimmung von S anzuwenden, wie die Gleichung (58) zur Bestimmung von U .

Die physikalische Bedeutung der GröÙe S ist in meiner Abhandlung »über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit« des Näheren besprochen. Die in dieser Abhandlung unter (II.) gegebene Fundamentalgleichung, welche für alle in umkehrbarer Weise stattfindende Zustandsänderungen eines Körpers gilt, lautet, wenn man in der Bezeichnung die kleine Aenderung macht, daß man nicht die von dem veränderlichen Körper nach außen abgegebene Wärme, sondern vielmehr die von ihm aufgenommene Wärme als positiv rechnet, folgendermaßen:

so erhält man die Gleichung:

$$(64) \int \frac{dQ}{T} = S - S_0,$$

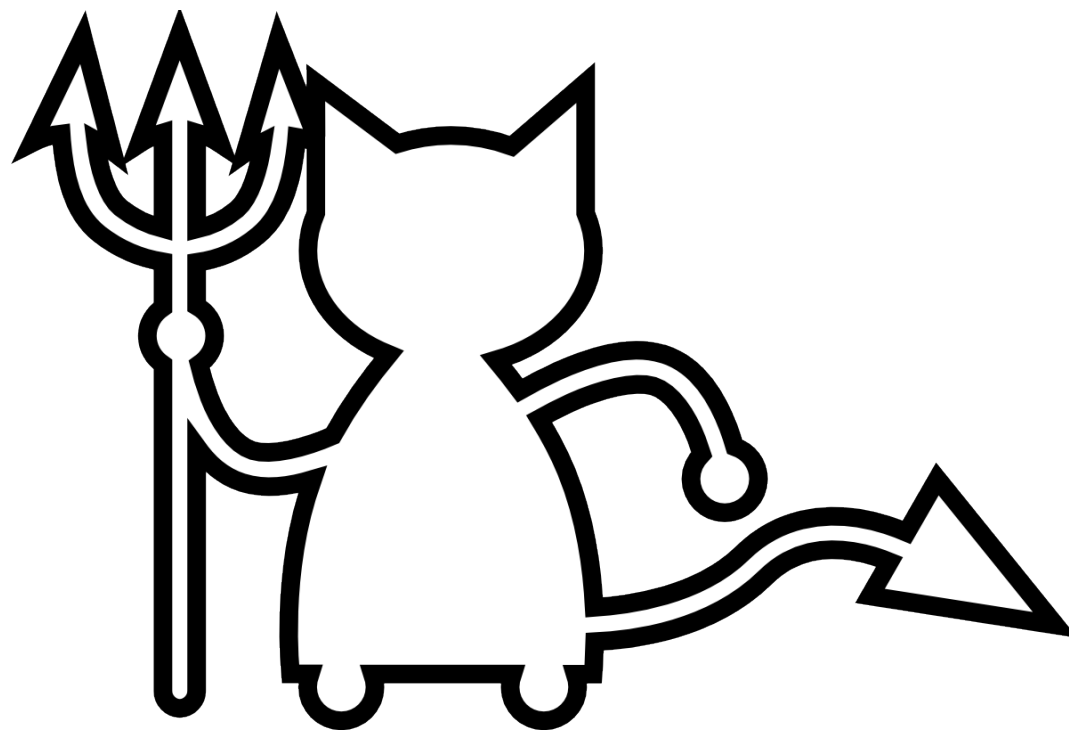
welche, nur etwas anders geordnet, dieselbe ist, wie die unter (60) angeführte zur Bestimmung von S dienende Gleichung.

Sucht man für S einen bezeichnenden Namen, so könnte man, ähnlich wie von der Gröfse U gesagt ist, sie sey der *Wärme- und Werkinhalt* des Körpers, von der Gröfse S sagen, sie sey der *Verwandlungsinhalt* des Körpers. Da ich es aber für besser halte, die Namen derartiger für die Wissenschaft wichtiger Gröfsen aus den alten Sprachen zu entnehmen, damit sie unverändert in allen neuen Sprachen angewandt werden können, so schlage ich vor, die Gröfse S nach dem griechischen Worte $\eta \tau\rho\sigma\pi\eta$, die Verwandlung, die *Entropie* des Körpers zu nennen. Das Wort *Entropie* habe ich absichtlich dem Worte *Energie* möglichst ähnlich gebildet, denn die beiden Gröfsen, welche durch diese Worte benannt werden sollen, sind ihren physikalischen Bedeutungen nach einander so nahe verwandt, dafs eine gewisse Gleichartigkeit in der Benennung mir zweckmäfsig zu seyn scheint.

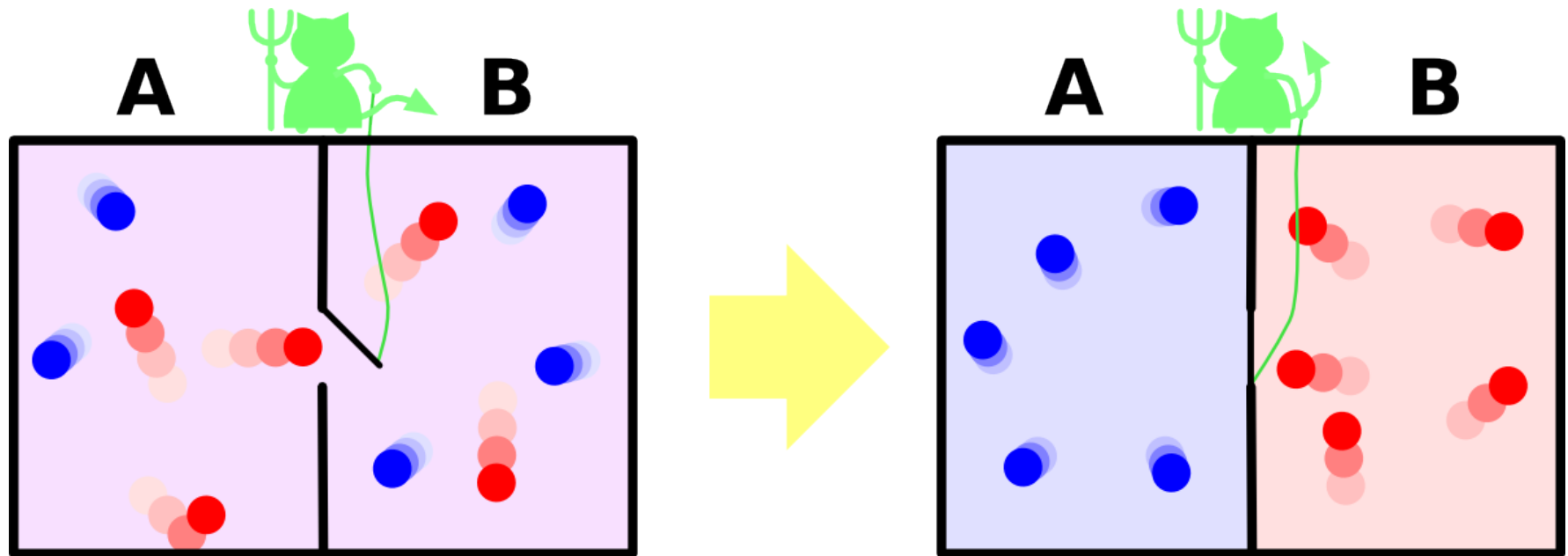
Fassen wir, bevor wir weiter gehen, der Uebersichtlich-

8.4.3 Pour aller plus loin





Le démon de Maxwell, 1867



Boltzmann, 1875 :

L'entropie est le logarithme de la probabilité
qu'a le système d'être dans cet état

$$S = k \ln \lambda$$

« C'est le degré d'homogénéité des choses »

(un étudiant)

« C'est la mesure du désordre moléculaire »

(Çengel et al.)

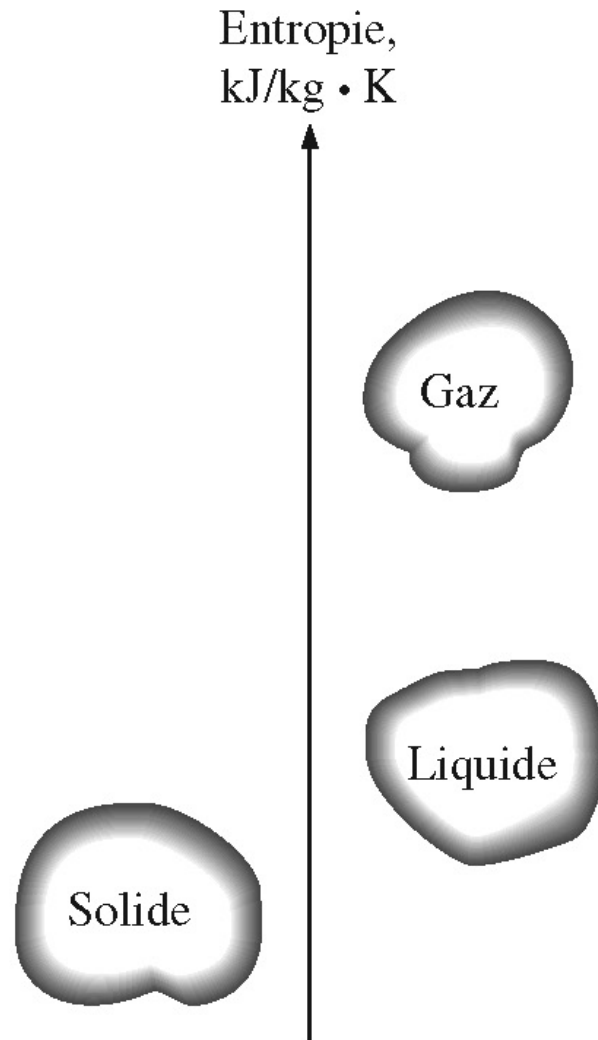


FIGURE 7.20

L'entropie d'une substance (le désordre moléculaire) croît en passant de la phase solide à la phase liquide puis à la phase gazeuse.

8.4.4 L'entropie et l'univers

~ Clausius FTW ~



$$e = \text{cste}$$

$$d s \geq 0$$

eine solche Bewegung sich durch irgend einen passiven Widerstand in Wärme umsetzt, dann der Aequivalenzwerth der dabei eingetretenen uncompensirten Verwandlung einfach durch den Verwandlungswerth der erzeugten Wärme dargestellt wird. Die strahlende Wärme dagegen läßt sich nicht so kurz behandeln, indem es noch gewisser besonderer Betrachtungen bedarf, um angeben zu können, wie ihr Verwandlungswerth zu bestimmen ist. Obwohl ich in der vorher erwähnten, vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung schon von der strahlenden Wärme im Zusammenhange mit der mechanischen Wärmetheorie gesprochen habe, so habe ich doch die hier in Rede stehende Frage dort nicht berührt, indem es mir dort nur darauf ankam, nachzuweisen, daß zwischen den Gesetzen der strahlenden Wärme und einem von mir in der mechanischen Wärmetheorie angenommenen Grundsatz kein Widerspruch besteht. Die speciellere Anwendung der mechanischen Wärmetheorie und namentlich des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die strahlende Wärme behalte ich mir für später vor.

Vorläufig will ich mich darauf beschränken, als ein Resultat anzuführen, daß, wenn man sich dieselbe Gröfse, welche ich in Bezug auf einen einzelnen Körper seine *Entropie* genannt habe, in consequenter Weise unter Berücksichtigung aller Umstände für das ganze Weltall gebildet denkt, und wenn man daneben zugleich den anderen seiner Bedeutung nach einfacheren Begriff der *Energie* anwendet, man die den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie entsprechenden Grundgesetze des Weltalls in folgender einfacher Form aussprechen kann.

1) *Die Energie der Welt ist constant.*

2) *Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*

S_{max}

T_{min}

The Last Question

Isaac Asimov (1956)

L'entropie et tout ça

Philippe Depondt