

Entropie, et grandeurs dérivées: des fonctions d'état

Document rédigé à l'intention de
l'encyclopédie contributive Larousse. avril 2011

Avant-propos

Après avoir défini la grandeur entropie par la relation $S = Q / T$, Clausius a démontré que l'entropie d'un système est une fonction d'état de ce système, c'est à dire qu'elle ne peut prendre qu'une seule valeur pour un état donné de ce système.

La démonstration est compliquée, sa signification est floue. Que représente l'entropie? Que faut-il entendre par « système? ».

Que faut-il entendre surtout par « état d'un système »?

Si un état donné est caractérisé, entre autres, par une entropie donnée, le théorème « l'entropie est une fonction d'état » est une lapalissade.

Dans la démarche de Clausius, l'état d'un système est défini par l'état de chacun de ses constituants élémentaires. L'état de chaque constituant élémentaire est caractérisé par 1°) sa phase: solide, liquide ou gazeuse, 2°) sa température, et - notamment dans le cas des gaz - 3°) sa pression et 4°) son volume.

La démarche initiale se limitait pratiquement aux propriétés des liquides et des gaz et les seules formes d'énergie prises en compte étaient l'énergie mécanique et la chaleur. Mais les lois obtenues se sont généralisées ensuite en introduisant notamment l'énergie électrique, l'énergie chimique, et l'énergie rayonnante.

A - Entropie, E.D.D. , E.M.I.R. : « même combat »!

La loi physique « l'entropie est une fonction d'état » peut devenir plus claire si l'on fait intervenir les deux grandeurs liées à l'entropie: 1°) l'énergie définitivement dégradée (E.D.D.), et surtout 2°) l'énergie mécanique idéalement récupérable (E.M.I.R. ou exergie).

Leur définition implique l'introduction du milieu ambiant supposé à la température constante et uniforme T_{ambient} , qui intervient comme source de chaleur et pour donner une température de référence,.

Les deux grandeurs en question sont alors liées à l'entropie par les relations simples:

$$E_{\text{dd}} = T_{\text{ambient}} \cdot S,$$

Ortograf-fr, Louis Rougnon Glasson F-25500-MONTLEBON tél: +(33)(0)3 81 67 43 64 sites: 1°) <http://www.alfograf.net> 2°) <http://alrg.free.fr/ortograf> 3°) Ortograf Nouvelobs (**censuré**)

et

$$E_{\text{mir}} = Q - T_{\text{ambient}} \cdot S$$

Il suffit donc de démontrer qu'une de ces trois grandeurs est, pour n'importe quel système, une fonction d'état de ce système, pour en déduire que les deux autres grandeurs sont également des fonctions d'état.

B – L'E.M.I.R., fonction d'état.

Pour un système donné quelconque, l'énergie mécanique idéalement récupérable représente l'énergie mécanique maximum que l'on peut espérer tirer de ce système en amenant tous les constituants de ce système à la température T_{ambient} et sous un état donné au point de vue phase, température, volume et pression

Appelons B l'état du système ainsi obtenu, avec tous ses constituants à la température T_{ambient} .

Dire que, pour un état donné A, l'énergie mécanique idéalement récupérable ne peut prendre qu'une seule valeur est une conséquence directe du second principe de la thermodynamique.

En effet, si l'E.M.I.R. avait deux valeurs différentes possibles pour l'état A, on pourrait alors utiliser cette duplicité pour produire un cycle où ce système fournirait de l'énergie mécanique simplement en faisant se succéder des transformations réversibles de A vers B et de B vers A.

Le système échangerait alors de la chaleur seulement avec le milieu ambiant, ce qui est contraire au second principe de la thermodynamique puisqu'il affirme la nécessité d'utiliser deux sources de chaleur à des températures différentes pour obtenir du travail.

Donc, l'EMIR d'un système ne peut prendre qu'une valeur pour un état donné de ce système. **La grandeur E.M.I.R. est une fonction d'état. Il en est de même pour l'entropie**

$$S = (Q - E_{\text{mir}}) / T_{\text{ambient}}$$

Il en est de même également pour l'E.D.D.

$$E_{\text{dd}} = Q - E_{\text{mir}}$$

C - Où la grandeur entropie se loge-t-elle?

De par sa définition $S = Q / T$, une entropie S est liée à la quantité de chaleur Q portée par un corps à la température T.

Elle se loge donc **dans le corps capable de fournir l'énergie-chaleur Q en restant à la température T.**

L'entropie interne d'un système, c'est alors la somme des entropies internes des objets

Ortograf-fr, Louis Rougnon Glasson F-25500-MONTLEBON tél: +(33)(0)3 81 67 43 64 sites: 1°) <http://www.alfograf.net> 2°) <http://alrg.free.fr/ortograf> 3°) Ortograf Nouvelobs (**censuré**)

constituant ce système.

Comme l'énergie interne, dans une première approche, elle n'est connue que par ses variations, donc sa valeur ne peut être définie **qu'à une constante additive près.**

Comme pour l'énergie interne, une **variation d'entropie interne** est comptée positivement lorsqu'une quantité de chaleur Q est reçue par un corps à une température donnée, et négativement dans le cas contraire.

D – Quelles sont les causes de variation d'entropie?

a) Un échange de chaleur par **UN** objet élémentaire peut **diminuer ou augmenter** son entropie interne.

L'entropie d'un objet élémentaire augmente lorsqu'il reçoit de la chaleur, ou d'ailleurs également lorsqu'il reçoit de l'énergie mécanique qui se transforme en chaleur. Elle diminue lorsque cet objet fournit de la chaleur.

La variation d'entropie interne d'un objet élémentaire dont la température varie à mesure qu'il échange de la chaleur est la somme (algébrique) des entropies élémentaires dS des quantités de chaleur élémentaires échangées aux différentes températures.

b) un échange de chaleur entre **DEUX** objets élémentaires **donne toujours une production globale d'entropie**

Dans un échange direct de chaleur, le corps dont la température, T_1 est la plus élevée, cède l'entropie de valeur absolue

$$[dS_1] = [dQ] / T_1,$$

celui dont la température, T_2 , est la plus basse, reçoit l'entropie

$$[dS_2] = [dQ] / T_2,$$

$[dS_2]$ supérieure à $[dS_1]$ car T_2 inférieure à T_1 . Au total l'échange de chaleur donne donc bien une production d'entropie.

Si cet échange de chaleur est occasionné par des écarts de température importants, la production d'entropie est importante: c'est le cas des chauffages traditionnels.

Dans le cas du moteur ditherme réversible, dont l'inversion de fonctionnement donne la pompe à chaleur idéale, les productions d'entropie sont évitées en supposant que les échanges de chaleur sont occasionnés par des écarts de températures infinitésimaux.

c) Une autre production d'entropie est due à une **transformation d'énergie mécanique ou d'énergie électrique en chaleur**, par exemple par frottements, effet Joule, etc.

L'entropie d'une énergie mécanique ou électrique dW est nulle, ce qui signifie que la qualité de cette énergie est maximum. Quand cette énergie se transforme en une quantité égale de chaleur, portée par un corps à la température T , la diminution de cette qualité est caractérisée par la production d'entropie

$$dS = dQ / T$$

E – Variations d'entropie d'un système

L'entropie d'un système est la somme des entropies des éléments constituant ce système. **La variation d'entropie interne d'un système dans une transformation est donc la somme algébrique des variations d'entropie des constituants de ce système dans cette transformation.**

D'après ce qui vient d'être dit, **la seule cause permettant de faire diminuer l'entropie interne d'un système, c'est des rejets de chaleur à l'extérieur de ce système.**

A l'opposé, l'entropie interne d'un système peut augmenter pour trois raisons:

- **introduction dans ce système de chaleur fournie par le milieu extérieur**, ou d'énergie mécanique qui s'y transforme en chaleur,
- **transformation d'énergie mécanique en chaleur** à l'intérieur de ce système,
- **échanges de chaleur à l'intérieur de ce système**, étant donné que ces échanges de chaleur sont toujours occasionnés par des écarts de température non nuls.

Conséquences:

- **moyennant des échanges de chaleur et d'énergie mécanique entre les constituants d'un système et le milieu extérieur, on peut toujours, théoriquement, faire passer un système d'un état donné A à un état donné B, l'entropie de l'état B pouvant être aussi bien inférieure que supérieure à celle de A.**

- en se plaçant dans le cas théorique où ces échanges de chaleur et d'énergie mécanique sont faits de manière **réversible**, on peut toujours théoriquement faire passer le système d'un état A donné à un état B donné **sans production supplémentaire d'entropie. L'entropie reçue ou cédée par le système à cette occasion est alors égale à celle cédée ou reçue par le milieu environnant.**

F – Exemple de variation d'entropie d'un système: chauffage d'une maison par pompe à chaleur prélevant sa chaleur dans une citerne

Le système considéré ici est constitué de ces trois éléments: maison, citerne, pompe à chaleur.

Ortograf-fr, Louis Rougnon Glasson F-25500-MONTLEBON tél: +(33)(0)3 81 67 43 64 sites: 1°) <http://www.alfograf.net> 2°) <http://alrg.free.fr/ortograf> 3°) Ortograf Nouvelobs (**censuré**)

La pompe à chaleur réelle est elle-même **modélisée par l'association d'une pompe à chaleur idéale et d'une résistance électrique placée dans la citerne.**

On compare **trois transformations différentes faisant passer ce système d'un même état initial A à un même état final B définis comme suit:**

Etat initial A: la maison est à 18°C et la citerne est à 16°C

Etat final B: la maison est à 22°C et la citerne est à 14°C

a) 1^{er} cas: chauffage sans production d'entropie

La pompe à chaleur est une pompe à chaleur idéale. Ni la maison, ni la citerne n'échangent de la chaleur avec le milieu environnant.

La température de la maison étant voisine de 20°C et celle de la citerne étant voisine de 15°C, le rendement idéal est proche de

$$T_1 / (20 - 15) = (273 + 20) / 5, \text{ soit environ } 58/1 \text{ ou } 5800\%$$

L'énergie électrique consommée par la pompe à chaleur idéale est donc ici une soixantaine de fois inférieure à celle qui serait consommée par un chauffage électrique.

L'entropie fournie à la maison est égale à l'entropie extraite de la citerne. Il n'y a pas d'autre échange de chaleur. Donc l'entropie finale S_B du système est ici égale à son entropie initiale S_A .

Ni la maison, ni la citerne n'échangent de la chaleur avec le milieu environnant. Donc l'entropie du milieu environnant ne varie pas. Il n'y a pas de production d'entropie.

b) 2^{ème} cas: chauffage à forte production d'entropie

La pompe à chaleur idéale est débranchée. C'est un chauffage électrique qui fait passer la température de la maison de 18°C à 22°C. En outre, pour que le système passe à l'état B, on suppose que la citerne est refroidie de 16°C à 14°C par un échange direct de chaleur avec le milieu environnant.

On a vu que la consommation d'électricité est ici 58 fois plus importante que dans la transformation précédente.

Toutefois, entre l'état A et l'état B, l'entropie reçue par la maison et celle cédées par la citerne ont des valeurs identiques à celles de la transformation précédente, parce que, pour le sous-système "maison" comme pour le sous-système "citerne", l'entropie est une fonction d'état.

La production globale d'entropie est importante mais l'entropie interne du système se retrouve inchangée en fin de transformation. En fait, **toute l'entropie produite est envoyée dans le milieu environnant lorsque la citerne lui fournit la chaleur et pour cette raison passe de la température 16°C à la température 14°C.**

Ortograf-fr, Louis Rougnon Glasson F-25500-MONTLEBON tél: +(33)(0)3 81 67 43 64 sites: 1°) <http://www.alfograf.net> 2°) <http://alrg.free.fr/ortograf> 3°) Ortograf Nouvelobs (**censuré**)

On retrouve ici le fait que la production d'une entropie S est équivalente à la transformation d'une énergie mécanique ou électrique en une énergie définitivement dégradée de valeur

$$E_{dd} = S \cdot T_{\text{ambient}}$$

qui serait rejetée directement dans un environnement à la température T_{ambient} .

c) 3ème cas: chauffage avec une pompe à chaleur réelle, ayant un « COP de 4 », c'est à dire un rendement de 400%.

La pompe à chaleur réelle est équivalente à la combinaison d'une pompe à chaleur idéale et d'un chauffage électrique. On fait fonctionner l'une et l'autre pour aboutir au même état final B, où la maison est à 22°C et la citerne à 14°C.

Où la chaleur correspondant à la production d'entropie se retrouve-t-elle?

Réponse:

On peut se référer ici aux deux cas précédents.

- si la chaleur est fournie à la maison par la pompe à chaleur idéale, les 57/58èmes de cette chaleur sont extraits de la citerne, et c'est donc la capacité calorifique de cette citerne qui aboutit comme on l'a vu à faire baisser sa température de 2°C.

- si la chaleur est fournie à la maison par un chauffage électrique, la température de la citerne ne baisse pas, et on a vu qu'alors pour aboutir à l'état B, on a supposé qu'elle cédait de la chaleur au milieu environnant.

- si la chaleur est fournie à la maison par une pompe à chaleur réelle ayant un rendement de 400%, les trois quarts de cette chaleur sont fournis par la citerne, le quatrième quart correspond à l'énergie électrique consommée.

La chaleur fournie par la citerne représente les trois quarts de celle reçue par la maison, et non la quasi totalité (les 57/58èmes). Son refroidissement est donc plus faible que dans le cas de la pompe à chaleur idéale. Sa température baisse de 1,5°C environ au lieu de 2°C.

Cette diminution du refroidissement de la citerne est équivalente à un réchauffement de la citerne. C'est ce réchauffement qui correspond à la production d'entropie par la pompe à chaleur réelle, c'est à dire à son supplément de consommation par rapport à la pompe à chaleur idéale.

Dans les trois transformations précédentes, qui font passer le système du même état A au même état B, les productions GLOBALES d'entropie sont différentes, mais on admet assez naturellement que les variations d'entropie DU SYSTEME "maison + citerne + pompe à chaleur" sont identiques entre l'état A et l'état B, quelle que soit la transformation qui fait passer de A à B.

Ortograf-fr, Louis Rougnon Glasson F-25500-MONTLEBON tél: +(33)(0)3 81 67 43 64 sites: 1°) <http://www.alfograf.net> 2°) <http://alrg.free.fr/ortograf> 3°) Ortograf Nouvelobs (**censuré**)