

# THERMODYNAMIQUE

## chapitre 7

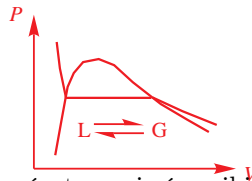
### Second principe de la thermodynamique. Entropie.

Les insuffisances du premier principe à expliquer le caractère irréversible de la plupart des transformations ont conduit à énoncer un second principe. S'agissant d'un principe, il n'est pas démontré, mais n'a jusqu'à présent jamais été mis en défaut. Il postule l'existence d'une nouvelle fonction d'état thermodynamique, appelée l'entropie, qu'on peut considérer comme une mesure du désordre d'un système.

D'un point de vue historique, le second principe a en fait précédé le premier, même s'il n'a pas été formulé dans les termes actuels. Il est issu des réflexions de Carnot sur le fonctionnement des machines à vapeur (1824), et a été formalisé par Kelvin et Clausius ultérieurement. Ce n'est qu'en 1842 que Joule et Mayer ont énoncé l'équivalence entre travail et chaleur, qui constitue une des formulations du premier principe.

Plan du chapitre.

1. Réversibilité des transformations
  - 1.1 Notion de réversibilité
  - 1.2 Le problème du mélange
  - 1.3 Le problème de l'inhomogénéité de température : irréversibilité thermique
  - 1.4 Le problème des frottements : irréversibilité mécanique
  - 1.5 Conclusion dans le cas des systèmes gazeux
2. Second principe de la thermodynamique
  - 2.1 La dégradation de l'énergie
  - 2.2 Le sens des transferts thermiques
3. L'entropie
  - 3.1 Variation d'entropie d'un système isolé
  - 3.2 Variation d'entropie d'un système non isolé
  - 3.3 Cas de quelques transformations simples
4. Cas particulier des systèmes divariants
  - 4.1 Température et pression thermodynamiques
  - 4.2 Identités thermodynamiques
5. Interprétation physique de l'entropie
  - 5.1 Irréversibilité et flèche du temps
  - 5.2 Désordre
6. Troisième principe



certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

# 1 Réversibilité des transformations

## 1.1 Définition de la réversibilité

Comme on va le voir dans ce chapitre, la notion de réversibilité des transformations est cruciale. **Une transformation est dite réversible s'il est possible de réaliser la transformation exactement inverse.** Autrement dit, lors de la transformation inverse, on doit passer strictement par les mêmes états que lors de la transformation directe, ce qu'on peut se représenter de façon imagée en disant que la transformation dans le sens inverse est le film de la transformation directe passé à l'envers.

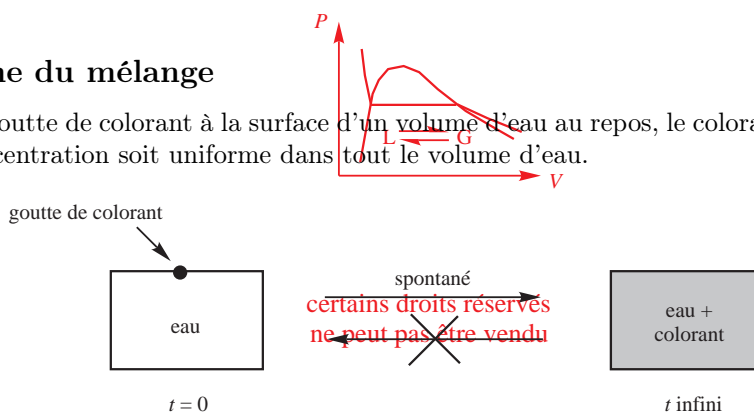
Comme on va le voir en examinant ci-dessous les causes d'irréversibilité, **une transformation est réversible s'il est possible d'en inverser le sens par une modification infinitésimale des conditions extérieures.** C'est le cas du piston qu'on fait descendre en y posant successivement des grains de sable. Après ajout d'un grain de sable, le piston descend d'une très petite hauteur ; si on ôte ce grain de sable (ce qui est bien une modification infime des conditions extérieures), le piston remonte à la position qu'il occupait précédemment. Autrement dit,

une transformation réversible passe par une succession d'états infiniment voisins qui sont tous des états de quasi-équilibre.

La réversibilité est l'exception, et l'irréversibilité la règle. Cette caractéristique fondamentale de la nature est à l'origine de nombreux phénomènes, en particulier des réactions chimiques et par voie de conséquence de la vie.

## 1.2 Le problème du mélange

Si on dépose une goutte de colorant à la surface d'un volume d'eau au repos, le colorant va peu à peu diffuser jusqu'à ce que sa concentration soit uniforme dans tout le volume d'eau.



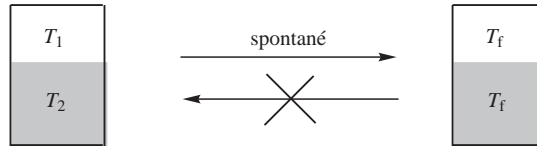
La transformation inverse consisterait à ce que, au hasard de leur mouvement désordonné au sein du liquide, les molécules de colorant se retrouvent toutes rassemblées pour reformer la goutte initiale, ce qui est rigoureusement impossible. D'où on déduit une première règle.

Tout phénomène de mélange est par nature irréversible. Un système tend spontanément vers une composition homogène.

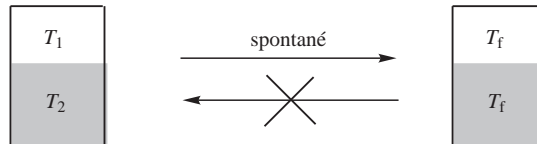
Pour ce qui concerne les systèmes fluides, une transformation réversible ne peut donc concerner que des systèmes chimiquement uniformes tout au long de la transformation.

## 1.3 Le problème de l'inhomogénéité de température : irréversibilité thermique

Si on laisse un liquide chaud (température  $T$ ) au contact de l'atmosphère, de température  $T_{\text{atm}} < T$ , la température du liquide va spontanément diminuer jusqu'à  $T_{\text{atm}}$ . Il est bien entendu totalement impossible de réaliser la transformation inverse : du café à température ambiante ne se réchauffe jamais !



De la même façon, si on mélange de l'eau chaude et de l'eau froide, l'état final du système est une eau de température uniforme. En aucun cas, en revanche, de l'eau à température donnée ne conduit à une partie plus chaude et une partie plus froide. Un système donné évolue donc spontanément vers une uniformisation de la température.



On peut énoncer une deuxième règle.

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

Toute inhomogénéité de température au sein du système ou entre le système et l'extérieur est une cause d'irréversibilité. Un système tend spontanément vers l'équilibre de température.

Les inhomogénéités thermiques entraînent des pertes thermiques par transfert de chaleur. À l'échelle moléculaire, l'irréversibilité thermique est en fait causée par une dilution de l'énergie. Les particules chaudes, au cours de chocs avec leurs voisines plus froides, leur cèdent une partie de leur énergie cinétique. Ces voisines vont elles-mêmes en céder à leurs voisines, etc. Il est totalement improbable, que, sous l'effet d'une agitation aléatoire, l'énergie cinétique d'agitation d'un groupe de molécules localisées à un endroit devienne plus importante que celle des molécules qui les entourent.

Une conséquence immédiate est que, pour atteindre la réversibilité thermique, on doit faire en sorte de supprimer les inhomogénéités de température. Une des solutions est donc de s'arranger pour que la température du système reste uniforme et constamment égale à la température extérieure tout au long de la transformation.

Il y a réversibilité thermique pour une transformation isotherme, au cours de laquelle le système est en permanence à l'équilibre thermique en son sein et avec l'extérieur.

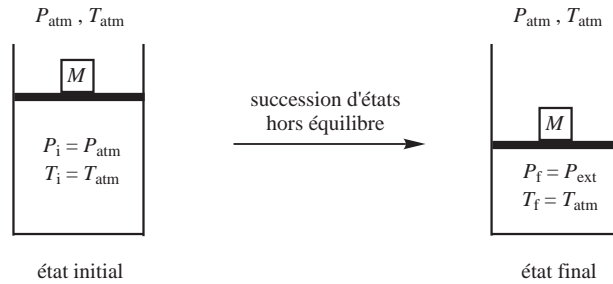
Un système au contact d'un thermostat dont la température varie très lentement subit une transformation quasiment réversible. En effet, la transformation étant lente, la température en son sein est uniforme, et il est quasiment à l'équilibre thermique avec l'extérieur à tout instant.

Une autre possibilité pour atteindre la réversibilité thermique est de faire en sorte que les échanges de chaleur avec l'extérieur soient impossibles, tout en maintenant l'équilibre thermique au sein du système.

Il y a réversibilité thermique pour une transformation adiabatique telle que l'équilibre thermique au sein du système soit atteint à tout instant.

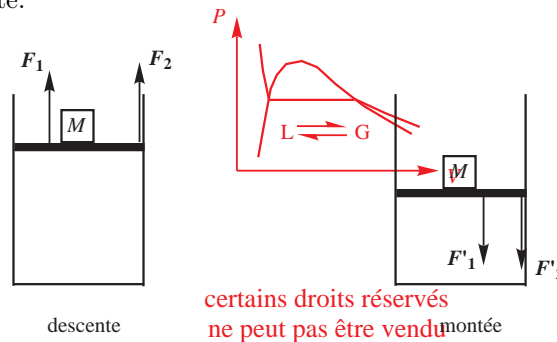
## 1.4 Le problème des frottements : irréversibilité mécanique

Considérons le cas de la compression brutale d'un gaz, par exemple en posant brusquement une masse  $M$  sur le piston qui ferme le cylindre contenant ce gaz.



La transformation est-elle réversible? Pour répondre à cette question, il faut considérer la transformation inverse : enlevons brusquement la masse  $M$  du piston. Celui-ci se relève, oscille, puis s'immobilise à une nouvelle position d'équilibre, dans laquelle la pression intérieure est égale à la pression atmosphérique, et la température égale à la température atmosphérique, comme à l'état initial. On semble avoir la transformation inverse ; cependant une étude fine montre que la position du piston à l'arrivée n'est pas exactement la même que sa position initiale. La transformation n'est pas réversible. En effet, lors de la descente du piston, des frottements se sont produits :

- le piston a frotté contre les parois, ce qui a engendré une force qui s'est opposée à la descente (frottement solide) donc au vecteur vitesse du piston  $\vec{v}$  ;
- le mouvement dans le gaz a donné lieu à des frottements fluides, ce qui a aussi engendré une force qui s'est opposée à la descente.



À la remontée, les forces de frottements sont encore toutes les deux opposées au mouvement, donc orientées en sens inverse par rapport à la descente. La remontée n'est donc pas le film de la descente passé à l'envers. Si la transformation était réversible, cela signifierait que les forces de frottement qui s'opposent au mouvement à la descente, seraient dans le même sens à la remontée, donc accompagneraient le mouvement ! Ce n'est évidemment pas le cas.

D'un point de vue énergétique, les frottements dissipent de l'énergie à la descente comme à la montée. Si la transformation était réversible, l'énergie dissipée à la descente devrait être restituée au système au retour. On peut en déduire une troisième règle.

Tout phénomène de frottement est une cause d'irréversibilité.

L'absence de réversibilité mécanique étant due à des phénomènes de frottement, réaliser une transformation réversible n'est envisageable qu'en supprimant les frottements. Ceci est évidemment impossible à réaliser de façon parfaite ; cependant, on peut les minimiser de sorte à pouvoir les négliger :

- les frottements solides avec la paroi peuvent être considérablement diminués en lubrifiant la surface de contact entre les deux solides,
- les frottements fluides étant proportionnels à la vitesse, on peut les minimiser en opérant à très faible vitesse, c'est-à-dire en réalisant une transformation infiniment lente.

Pour s'approcher de la réversibilité mécanique, il faut réaliser des transformations infiniment lentes. Cela implique que le système soit en permanence à l'équilibre mécanique en son sein et avec l'extérieur.

En pratique, quand peut-on considérer qu'une transformation est infiniment lente ? Cela dépend du système considéré. Pour un système solide, l'arrangement à l'échelle atomique est facilement perturbé si on fait une transformation brutale. Un ressort, par exemple, ne revient pas à sa position d'équilibre si on lui accroche une masse importante qu'on laisse tomber.

Pour ce qui est des systèmes gazeux, une transformation peut être assimilée à une transformation très lente pourvu que la vitesse des particules en son sein reste assez petite devant la vitesse du son ( $330 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  si le gaz est l'air), ce qui est facilement réalisé ! Il est donc relativement aisé de faire une transformation mécaniquement réversible si le système est un gaz, pourvu qu'on évite les frottements solides.

## 1.5 Conclusion dans le cas des systèmes gazeux

Pour qu'une transformation soit proche de la réversibilité, il faut évidemment que toutes les causes d'irréversibilité soient supprimées. Il faut donc :

- supprimer tout phénomène de mélange,
- réaliser une transformation assez lente pour être mécaniquement réversible,
- réaliser une transformation telle que l'équilibre thermique soit réalisé à chaque instant au sein du système et avec l'extérieur (isotherme ou adiabatique).

La réalisation d'une transformation isotherme suppose que le système puisse en permanence être en contact avec un thermostat et que la transformation soit assez lente pour que les échanges de chaleur aient le temps de se faire. Cela revient à faire en sorte que le système reste en permanence à l'équilibre thermique. Il est alors aussi à l'équilibre mécanique, puisque celui-ci est atteint plus rapidement que l'équilibre thermique.

Dans le cas d'une transformation adiabatique mécaniquement réversible, il suffit soit de calorifuger et d'opérer assez lentement, soit d'opérer assez vite pour que les échanges thermiques ne puissent pas se faire, tout en restant assez loin de la vitesse du son, et sous réserve qu'on ait supprimé les frottements solides. Ceci est finalement assez facile à réaliser.

En définitive, on peut retenir que :

certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

Pour un système gazeux sans aucun phénomène de mélange, il existe deux types de transformations réversibles : les transformations isothermes et les transformations adiabatiques réversibles.

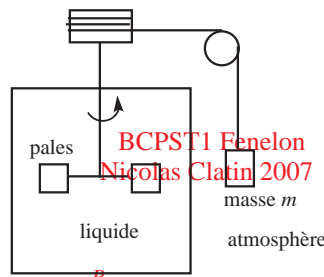
## 2 Second principe de la thermodynamique

### 2.1 La dégradation de l'énergie

Le premier principe fournit le bilan des échanges énergétiques d'un système avec le monde extérieur. L'énergie microscopique d'un système au repos (son énergie interne) varie d'une quantité égale aux transferts d'énergie entre le système et le monde extérieur. Les deux modes de transfert de l'énergie sont le travail et la chaleur :

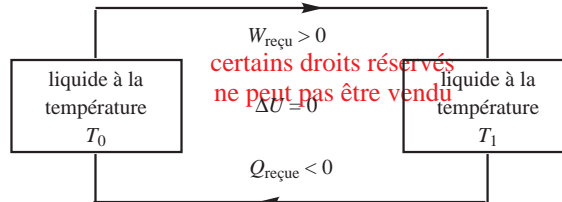
$$\Delta U = W_{\text{reçu}} + Q_{\text{reçue}} \quad (1)$$

Cependant, le premier principe ne permet pas de faire la distinction entre travail et chaleur, puisqu'ils y jouent des rôles symétriques. Ainsi, dans l'expérience de Joule et Mayer, on considère un système constitué d'un liquide, initialement à la température de l'atmosphère  $T_0$ . La chute d'un poids entraînant la rotation de pales au sein d'un liquide, fournit à ce liquide une énergie sous forme de travail  $W_{\text{reçu}} = W > 0$ . Cette énergie reçue entraîne l'augmentation de la température du liquide jusqu'à  $T_1$ . Celui-ci se refroidit ensuite jusqu'à sa température initiale par transfert thermique  $Q_{\text{reçue}} = Q < 0$ .



Le liquide décrit un cycle, puisqu'il revient à son état initial. On a donc :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad (2)$$



Le cycle peut-il être décrit dans le sens inverse ? Cela signifierait qu'en chauffant le liquide jusqu'à  $T_1$ , on pourrait faire tourner les pales en sens inverse et remonter le poids ; le système constitué par le liquide recevrait alors la chaleur  $Q$ , soit  $Q'_{\text{reçue}} = -Q$ , et fournirait le travail  $W$  soit  $W'_{\text{reçu}} = -W$ . Le bilan énergétique est conforme au premier principe :

$$\Delta U = -W - Q = 0 \quad (3)$$

Or, il n'a jamais été observé un tel cycle, et le premier principe ne permet pas de modéliser l'unicité du sens de parcours du cycle. L'expérience de Joule et Mayer fait décrire au liquide un cycle *irréversible* ; la cause d'irréversibilité est ici l'inhomogénéité de température entre le liquide chauffé par le mouvement des pales et l'air ambiant.

En définitive, le premier principe ne permet pas de mettre en évidence la différence de qualité entre transfert d'énergie mécanique (travail), et transfert d'énergie thermique (chaleur). On peut en déduire une première formulation du second principe de la thermodynamique.

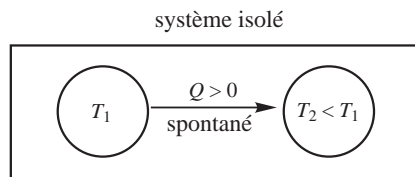
Il est impossible de réaliser une transformation dont l'unique effet serait la conversion complète de chaleur en travail.

Notons qu'il n'est pas postulé qu'on ne puisse pas convertir de la chaleur en travail, mais cela nécessite que d'autres effets soient observés en parallèle, ce qui est réalisé dans un moteur thermique.

Bien entendu, la conversion complète de travail en chaleur est parfaitement possible : lors d'un freinage (dissipation d'énergie mécanique en chaleur par frottement), lors du passage d'un courant à travers une résistance (dissipation d'énergie électrique en chaleur par effet Joule), etc. Dans l'univers, d'une façon générale, on observe une conservation de l'énergie, mais une dégradation irréversible de sa qualité.

## 2.2 Le sens des transferts thermiques.

Considérons un système isolé, constitué de deux corps à deux températures différentes, le corps 1 à la température  $T_1$  et le corps 2 à la température  $T_2 < T_1$ . Un transfert thermique s'opère spontanément d'un corps plus chaud vers un corps plus froid, mais jamais spontanément dans l'autre sens.



BCPST1 Fenelon

Nicolas Clatin 2007

Aucun travail n'est échangé, les deux corps étant simplement en contact thermique. Le corps 1 reçoit la chaleur  $Q_1 = -Q$  et le corps 2 reçoit la chaleur  $Q_2 = +Q$ . La variation d'énergie interne du système isolé est donc bien nulle :  $\Delta U = Q_1 + Q_2 = 0$ ; il y a conservation de l'énergie. Cependant le premier principe est ici vérifié quel que soit le signe de  $Q$ , c'est-à-dire que l'échange thermique ait lieu dans un sens ou dans l'autre. On peut alors énoncer une deuxième formulation du second principe de la thermodynamique.

Il est impossible de réaliser une transformation dont l'unique effet serait un transfert thermique d'un corps vers un corps plus chaud.

Quoique ce ne soit pas évident de prime abord, on peut montrer que les deux énoncés du second principe sont logiquement équivalents.

certains droits réservés

ne peut pas être vendu

Notons qu'il n'est pas dit qu'on ne puisse pas transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud, mais que cela n'est possible que s'il y a d'autres effets en parallèle. C'est ce qu'on observe dans un réfrigérateur, qui nécessite un moteur.

## 3 L'entropie

### 3.1 Entropie d'un système isolé

Les énoncés précédents du second principe restaient purement qualitatifs. On va maintenant s'attacher à montrer que le second principe peut s'énoncer à l'aide d'une fonction d'état appelée entropie.

Le second principe postule qu'il existe une fonction appelée **entropie**, notée  $S$ , ayant les caractéristiques suivantes :

- elle est **extensive** ;
- c'est une **fonction d'état**, c'est-à-dire que sa variation  $\Delta S$  ne dépend que des états extrêmes et pas du chemin suivi entre ces états ;
- pour un **système isolé** sa variation est positive ou nulle :  $\Delta S \geq 0$ .

L'univers étant un système isolé, son entropie ne peut pas diminuer :  $\Delta S_{\text{univers}} \geq 0$ . Le second principe postule donc la possibilité de **création d'entropie** au sein d'un système. L'entropie, contrairement à l'énergie, n'est pas conservative, ce qui est une condition nécessaire pour décrire l'évolution spontanée des systèmes. Le second principe est d'ailleurs également connu sous le nom de **principe d'évolution**.

Considérons un système isolé soumis à une transformation réversible qui la mène d'un état initial EI à un état final EF. La variation d'entropie est alors :  $\Delta S = S_f - S_i$ , avec  $S_f - S_i \geq 0$  d'après le second principe. Ramenons le système à son état initial par la transformation inverse (qui est réversible puisque la transformation directe l'est) ; la variation d'entropie est  $\Delta S = S_i - S_f$  car l'entropie est une fonction d'état. Or d'après le second principe  $S_i - S_f \geq 0$ . Pour une transformation réversible, on a donc  $S_f - S_i \geq 0$  et  $S_i - S_f \geq 0$  ; la seule possibilité est  $S_i - S_f = 0$ . En conséquence :

Pour un système isolé subissant une transformation **réversible**,  $\Delta S = 0$ .  
Pour un système isolé subissant une transformation **irréversible**,  $\Delta S > 0$ .

Une évolution irréversible est la cause d'une création d'entropie au sein du système isolé. Par voie de conséquence, l'entropie d'un système isolé augmente spontanément jusqu'à atteindre une valeur maximale, qui correspond à un état d'équilibre. Attention à ne pas généraliser à un système non isolé !

### 3.2 Entropie d'un système non isolé

#### 3.2.1 Expression générale

Considérons un système en contact thermique avec le monde extérieur. Comme dans le cas précédent, ce système peut être le siège de phénomènes internes irréversibles, entraînant la création d'entropie. Cependant, comme il est en contact avec le monde extérieur, il peut donc également y avoir, en plus du terme de création, un terme d'échange. Dans le cas le plus général, la variation d'entropie d'un système non isolé est donc de la forme :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad \text{avec} \quad S_c \geq 0 \quad (4)$$

Pour une variation infinitésimale du système, le second principe s'écrit :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad (5)$$

La notation  $dS$  représente une variation infinitésimale de la valeur de  $S$ . Sur une transformation macroscopique entre l'état initial EI et l'état final EF, la variation d'entropie  $\Delta S = \int_{EI}^{EF} dS$  est indépendante du chemin suivi. En revanche, les grandeurs  $\delta S_e$  et  $\delta S_c$  représentent de petites quantités échangées ou créées dont les valeurs dépendent de la façon dont l'évolution a lieu.



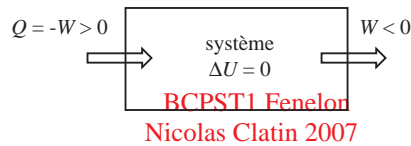
### 3.2.2 Le terme de création

Avec la formulation précédente, pour un système isolé,  $S_e = 0$ , et on retrouve que  $\Delta S = S_c \geq 0$ . Le terme de création modélise les **irrégularités internes du système** au cours de la transformation.

### 3.2.3 Le terme d'échange : aspect qualitatif

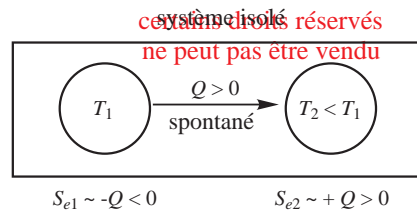
Un des objectifs du second principe est de pallier les insuffisances du premier principe. On a vu qu'il était impossible de transformer intégralement et sans autre modification de la chaleur en travail; l'entropie doit permettre de quantifier ce fait. Alors que la variation d'énergie interne est associée et au travail et à la chaleur, il est indispensable que la variation d'entropie soit associée uniquement aux échanges thermiques, permettant ainsi de mettre en évidence la dissymétrie entre les deux processus d'échanges d'énergie.

Considérons un système non isolé qui subit une transformation réversible, c'est-à-dire tel que  $\Delta S = S_e$ . Supposons que ce système cède un travail  $W$  mais reçoive une chaleur  $Q = -W$ ; son énergie est constante, mais sa qualité a diminué.



Pour caractériser **dégradation de la qualité de l'énergie**, il faut que la variation d'entropie soit liée à la chaleur reçue, et pas au travail reçu. Il est donc naturel de supposer que  $S_e$  est proportionnelle à  $Q_{\text{recue}}$ . Le terme d'échange est donc lié aux transferts thermiques entre le système et le monde extérieur.

Considérons maintenant le cas des deux corps de températures différentes isolés du monde extérieur et au contact l'un de l'autre. Comme le corps est isolé et que le transfert spontané de chaleur du corps chaud vers le corps froid est irréversible,  $\Delta S > 0$  pour le système global. Mais naturellement, la chaleur reçue par le corps froid est exactement opposée à la chaleur reçue par le corps chaud.

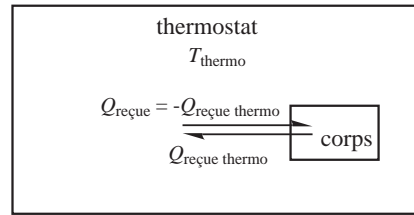


Supposons qu'il n'y ait pas d'irrégularité interne à chacun des deux corps; alors pour le système global:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S_{e1} + S_{e2}$ . La variation totale d'entropie ne peut être positive que si l'entropie du corps froid augmente plus que l'entropie du corps chaud ne diminue, lorsqu'ils échangent de la chaleur. La façon la plus simple, qui s'avère la bonne, est de postuler que  $S_e$  soit proportionnelle à  $1/T$ ; en effet,  $S_{e1} + S_{e2} = -Q/T_1 + Q/T_2 > 0$  car  $T_2 < T_1$ .

### 3.2.4 Le terme d'échange : aspect quantitatif

Considérons un thermostat, c'est-à-dire un corps pouvant échanger de grande quantité de chaleur sans que sa température  $T_{\text{thermo}}$  soit modifiée. Si on suppose qu'il reste toujours homogène en son sein, les transformations qu'il subit sont réversibles, puisqu'il n'est pas modifié; l'entropie de création est nulle au niveau du thermostat. D'après ce qui précède, s'il reçoit une chaleur  $\delta Q_{\text{recue th}}$ , la **variation d'entropie d'un thermostat** est de la forme :

$$\boxed{dS_{\text{thermo}} = \delta S_{e \text{ thermo}} = \frac{\delta Q_{\text{recue thermo}}}{T_{\text{thermo}}}} \quad (6)$$



Plaçons-nous maintenant du côté d'un corps en contact avec ce thermostat. Pour ce corps, la chaleur reçue est  $\delta Q_{\text{reçue}} = -\delta Q_{\text{reçue thermo}}$ , et la température du thermostat est la température de son monde extérieur  $T_{\text{ext}}$ , qu'on suppose être également la température de sa frontière. Par nature, l'entropie d'échange est opposée pour les deux systèmes en contact (puisqu'il s'agit d'un échange). En conséquence, pour le corps :

$$\delta S_e = -\delta S_{e \text{ thermo}} = \frac{-\delta Q_{\text{reçue thermo}}}{T_{\text{thermo}}} = \frac{\delta Q_{\text{reçue}}}{T_{\text{ext}}} \quad (7)$$

Autrement dit :

lors d'une évolution infinitésimale d'un système au contact d'un monde extérieur à la température  $T_{\text{ext}}$ , celui-ci reçoit une chaleur  $\delta Q_{\text{reçue}}$  ; l'échange infinitésimal d'entropie s'écrit :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_{\text{reçue}}}{T_{\text{ext}}} \quad (8)$$

BCPST1, Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

La forme de l'entropie d'échange est analogue à la forme d'un travail. Si on considère le travail des forces pressantes  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ , la formule s'interprète de la façon suivante : un paramètre intensif extérieur au système ( $P_{\text{ext}}$ ) entraîne une variation d'un paramètre extensif du système (ici son volume  $V$ ). Dans le cas de l'entropie d'échange, la température extérieure (paramètre intensif extérieur au système) entraîne une variation d'un paramètre extensif du système (son entropie). La fonction entropie permet de caractériser l'influence des échanges thermiques sur le système.

### 3.3 Cas de quelques transformations simples

#### 3.3.1 Transformations réversibles

Pour un système subissant une transformation réversible, on a :

$$dS_{\text{rev}} = \delta S_e \quad (9)$$

Il en résulte immédiatement qu'une **transformation adiabatique réversible est isentropique** :

$$\Delta S_{\text{adiab. rév.}} = 0 \quad (10)$$

Rappelons que pour une telle transformation, on doit être en permanence à l'équilibre de pression, et que la loi de Laplace s'applique.

Remarquons que toutes les transformations fondamentales d'un système correspondent à la constance d'un paramètre d'état : transformation isotherme ( $T$  constante), transformation isochore ( $V$  constante), transformation isobare ( $P$  constante), détente de Joule-Gay-Lussac ( $U$  constante, transformation isoénergétique), détente de Joule-Thomson vue en deuxième année ( $H$  constante, transformation isenthalpique), et transformation adiabatique réversible ( $S$  constante).

Soit un système en contact avec une source extérieure, et qui subit une transformation réversible. Le système est nécessairement en équilibre thermique à tout instant avec la source extérieure :  $T = T_{\text{ext}}$ . D'autre part, le terme de création est nul. On peut alors écrire que pour une transformation infinitésimale à la température  $T$  :

$$dS_{\text{rev}} = \delta S_e = \frac{\delta Q_{\text{recue}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q_{\text{recue}}}{T} \quad (11)$$

La température extérieure (donc celle du système) peut varier au cours de la transformation ; cependant si celle-ci est réversible, cette variation doit être lente. La variation d'entropie au cours d'une **transformation réversible** macroscopique entre l'état initial et l'état final s'obtient par intégration :

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} \frac{\delta Q_{\text{recue}}}{T} \quad (12)$$

### 3.3.2 Transformations irréversibles

Pour une transformation **monotherme**, c'est-à-dire telle que la source extérieure reste à température constante, l'entropie d'échange est facile à calculer :

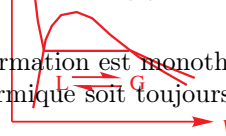
$$S_e = \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} \frac{\delta Q_{\text{recue}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{1}{T_{\text{ext}}} \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} \delta Q_{\text{recue}} = \frac{Q_{\text{recue}}}{T_{\text{ext}}} \quad (13)$$

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

La variation d'entropie d'une transformation monotherme est alors :

$$\Delta S = S_e + S_c = \frac{Q_{\text{recue}}}{T_{\text{ext}}} + S_c \quad (14)$$

le terme de création pouvant être nul si la transformation est monotherme réversible (impliquant que la transformation soit isotherme, pour que l'équilibre thermique soit toujours réalisé), ou non nul si la transformation est irréversible.



Bien entendu, pour une transformation adiabatique irréversible, le terme d'échange est nul, et :

$$\Delta S_{\text{adiab.irr.}} = S_c \quad (15)$$

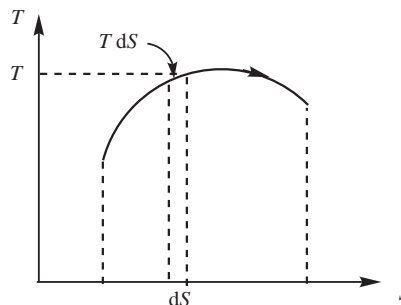
certains droits réservés  
ne peut pas être vendu

### 3.4 Diagrammes entropiques.

Dans le cas des transformations réversibles, la relation (9) s'écrit :

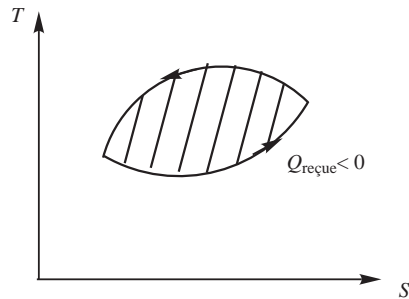
$$\delta Q_{\text{reçue}} = T dS \Rightarrow Q_{\text{reçue}} = \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} T dS \quad (16)$$

La chaleur reçue par le système s'interprète donc comme l'aire sous la courbe donnant les variations de  $T$  en fonction de celles de  $S$  pour le système, connue sous le nom de diagramme  $(T, S)$  ou diagramme entropique.

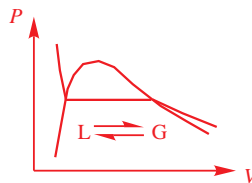


Si la courbe est parcourue vers la droite ( $S$  croissante), l'aire sous la courbe est positive, ce qui correspond à une chaleur effectivement reçue.

Dans le cas d'une transformation cyclique, la chaleur reçue correspond à l'aire du cycle. Elle est positive si le cycle est parcouru dans le sens rétrograde, et négative s'il est parcouru dans le sens trigonométrique.



BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007



certaines droits réservés  
ne peut pas être vendu

## 4 Cas particulier des systèmes divariants

### 4.1 Température et pression thermodynamiques

#### 4.1.1 Expression de $dU$ pour un système divariant

Considérons un système répondant aux conditions restrictives suivantes :

- monophasé (une seule phase et pas de changement d'état),
- de composition fixe (pas d'échange de matière avec l'extérieur, ni de réaction chimique interne),
- soumis au seul travail des forces pressantes,
- divariant (défini par la donnée de deux paramètres d'état).

Le système étant divariant, deux paramètres d'état suffisent à décrire le système. La fonction énergie interne peut donc s'exprimer à l'aide du paramètre entropie  $S$  et du paramètre volume  $V$  :  $U(S, V)$ . Au cours d'une transformation infinitésimale, on a alors :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (17)$$

Cette relation est valable quelle que soit la nature de la transformation infinitésimale du système. Pour déterminer les expressions des dérivées partielles, considérons deux cas particuliers.

BCPST1 Fenelon  
Nicolas Clatin 2007

#### 4.1.2 Pression thermodynamique

Supposons que la transformation soit adiabatique réversible ; on alors :



$$dS = 0 \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (18)$$

Or, si la transformation est adiabatique réversible, d'une part  $\delta Q_{\text{recue}} = 0$ , et d'autre part  $P = P_{\text{ext}}$ . Le premier principe s'écrit alors :

$$dU = \delta W_{\text{recu}} + \delta Q_{\text{recue}} = \delta W_{\text{recu}} = -P_{\text{ext}} dV = -P dV \quad (19)$$

certains droits réservés

Par identification, on en déduit une définition thermodynamique de la pression, appelée la **pression thermodynamique**, dont on admettra qu'elle se confond avec la pression cinétique (définie à partir des chocs des particules sur les parois) :

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (20)$$

#### 4.1.3 Température thermodynamique

Considérons maintenant une transformation réversible isochore. L'expression (16) se simplifie :

$$dV = 0 \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \quad (21)$$

Or, pour une transformation isochore, le travail des forces pressantes est nul. D'autre part, pour une transformation réversible, la chaleur reçue est donnée par (9). Le premier principe s'écrit donc :

$$dU = \delta W_{\text{recu}} + \delta Q_{\text{recue}} = \delta Q_{\text{recue}} = T dS \quad (22)$$

Par identification, on en déduit une définition thermodynamique de la température, la **température thermodynamique**, dont on admettra aussi qu'elle se confond avec la température cinétique (proportionnelle à l'énergie cinétique d'agitation des particules) :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (23)$$

## 4.2 Identités thermodynamiques

L'expression (16) est valable pour toute transformation thermodynamique. En considérant des cas particuliers, on a montré que les dérivées partielles étant nécessairement données par (19) et (22). On en déduit donc que, pour toute transformation infinitésimale d'un **système divariant monophasé de composition fixe** soumis au **travail des seules forces pressantes**, on peut écrire la **première identité thermodynamique** :

$$dU = T dS - P dV \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (24)$$

On sait par ailleurs que :

$$dH = dU + P dV + V dP \quad (25)$$

En remplaçant dans (23), on obtient la **seconde identité thermodynamique** :

$$dH = T dS + V dP \Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP \quad (26)$$

Il faut insister sur la caractéristique tout à fait générale de ces deux identités thermodynamiques. Le fait d'avoir déterminé l'expression des deux dérivées partielles en considérant des cas particuliers ne réduit pas la généralité des relations (23) et (25).

*A contrario*, les identités thermodynamiques ne sont valables que sous les hypothèses introduites au début du paragraphe : système divariant monophasé de composition fixe, et soumis uniquement au travail des forces pressantes.

**certains droits réservés  
ne peut pas être vendu**

Dans le cas où il existe d'autres travaux  $\delta W^*$  que celui des forces pressantes, un terme supplémentaire apparaît dans le premier principe, ce qui conduit à :  $dU = T dS - P dV + \delta W^*$ . De la même façon, dans le cas d'une réaction chimique, un terme supplémentaire apparaît :  $dU = T dS - P dV - \mathcal{A} d\xi$ , où  $\mathcal{A}$  est l'affinité chimique et  $\xi$  l'avancement de la réaction. Ces deux points seront développés en deuxième année, et justifieront l'introduction de fonctions thermodynamiques nouvelles : énergie libre et enthalpie libre.

## 5 Interprétation physique de l'entropie

### 5.1 Irréversibilité et flèche du temps

La réversibilité d'une transformation est associée à l'écoulement du temps. Par exemple le film de la dilution d'un colorant dans de l'eau projeté à l'envers, c'est-à-dire montrant le colorant qui se rassemble en une goutte unique, apparaît clairement comme contraire à l'évolution spontanée au cours de l'écoulement normal du temps.

Le sens d'une transformation irréversible est donc intimement associé au sens d'écoulement du temps, appelé la *flèche du temps*.

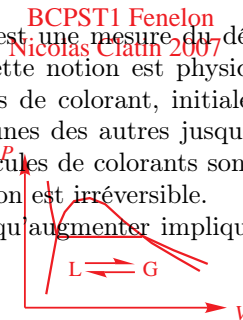
Notons que le second principe n'interdit nullement qu'un système siège d'une transformation irréversible voit néanmoins son entropie diminuer car le terme de création  $S_c > 0$  peut être compensé par un terme d'échange  $S_e < 0$  plus grand en valeur absolue. En revanche, si un phénomène irréversible a lieu, alors l'entropie de l'univers augmente. En effet, l'univers étant isolé, les termes d'échange entre toutes ses parties se compensent, mais les termes de création, étant tous positifs ne peuvent que s'ajouter.

L'irréversibilité globale des transformation et la flèche du temps sont donc caractérisés par l'augmentation de l'entropie de l'univers (ou du système isolé étudié).

### 5.2 Désordre

En thermodynamique statistique, l'entropie est une mesure du désordre du système. Plus ce désordre est grand, plus l'entropie du système augmente. Cette notion est physiquement visualisable sur l'exemple de la dilution d'un colorant dans l'eau : les molécules de colorant, initialement bien ordonnées (toutes ensemble) vont peu à peu et spontanément s'éloigner les unes des autres jusqu'à occuper tout le volume disponible, ce qui implique à la fois plus de désordre (les molécules de colorants sont mélangées aux molécules d'eau) et une augmentation d'entropie puisque la transformation est irréversible.

Le fait que l'entropie de l'univers ne puisse qu'augmenter implique que le désordre ne peut qu'augmenter dans l'univers.



### 5.3 Troisième principe

On postule qu'à 0 K, les corps purs sont tous dans un état cristallin parfaitement ordonné, et sans aucun mouvement vibratoire. Le désordre est alors nul, ce qui conduit à poser que **l'entropie d'un corps pur est nulle au zéro absolu**. C'est le principe de Nernst-Planck, ou troisième principe.

Le second principe ne donne accès qu'à des variations d'entropie. Le troisième principe fixe une référence pour les entropies, ce qui permet de calculer l'entropie d'un corps pur à une température quelconque. Ce point sera développé en seconde année.