

E5- Second principe de la thermodynamique

August 30, 2026

INTRODUCTION

A quoi sert la thermodynamique?

La **thermodynamique** est l'**étude des transformations et échanges de l'énergie**. C'est une science jeune, qui s'est développée au milieu de 19^e siècle, avec l'avènement des machines thermiques et de l'industrialisation.

En première année, vous avez décrit les transformations des systèmes fermés, et réalisé des bilans d'énergie, avec les fonctions d'état U ou H , sur des systèmes fermés ou dans des écoulements.

Rappel :

Le premier principe est un principe de conservativité de l'énergie pour les systèmes fermés. En effet, pour un système isolé, il ne peut y avoir création ou disparition d'énergie.

Pour un système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée **énergie**, E , qui est conservative,
i.e. $\Delta E = 0$ pour un système isolé
et $\Delta E = W + Q$ pour un système simplement fermé.

E représente l'**énergie totale du système** :

$$E = E_{c,e} + E_{p,e} + U$$

avec $E_{c,e}$ l'**énergie cinétique d'entraînement, macroscopique**, liée au mouvement d'ensemble du système ;

$E_{p,e}$ l'**énergie potentielle extérieure**, liée aux champs de forces externes au système.

U l'**énergie interne** du système .

C'est le principe de votre compte courant à la banque : si vous ne gagnez rien ni ne dépensez rien (système isolé), le montant à la fin du mois ne varie pas, en revanche si vous déposez des sous ou que vous en dépensez, le solde à la fin du mois sera égal exactement à la somme algébrique des entrées et sorties!

Le premier principe permet de rendre compte des échanges d'énergie entre un système et son extérieur, et des conversions d'énergie. Mais il ne rend pas compte du sens dans lequel peuvent s'effectuer les transformations. Or certaines transformations ne peuvent se faire que dans un sens, et il faut un moyen de le formaliser.

Dans ce chapitre, nous introduirons le second principe de la thermodynamique, associé à une nouvelle fonction d'état, l'entropie, qui permet de prédire le sens

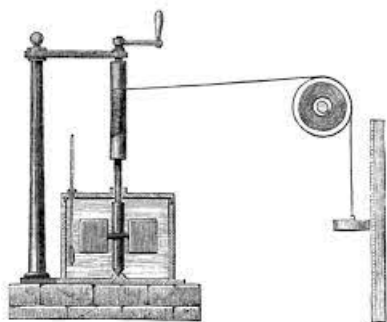
spontané des transformations.

I Second principe de la thermodynamique

A Notion de réversibilité / irréversibilité

A-1 Mise en évidence : expériences de Joule

(1) **L'expérience de Joule-Mayer** (1845), consiste au départ à utiliser le travail mécanique produit par la chute d'une masse pour faire tourner des pales dans un calorimètre rempli d'eau et de mesurer l'élévation de température de l'eau.



<https://www.dailymotion.com/video/x1mpp9u>

L'eau subit un cycle thermodynamique. Pour le système { eau } :

(1) $W > 0$ $\longrightarrow$ travail mécanique reçu lors de la descente de la masse	(2) $Q < 0$ $\longrightarrow$ énergie thermique restituée à l'ext. après l'échauffement	(3)=(1)
---	--	----------------

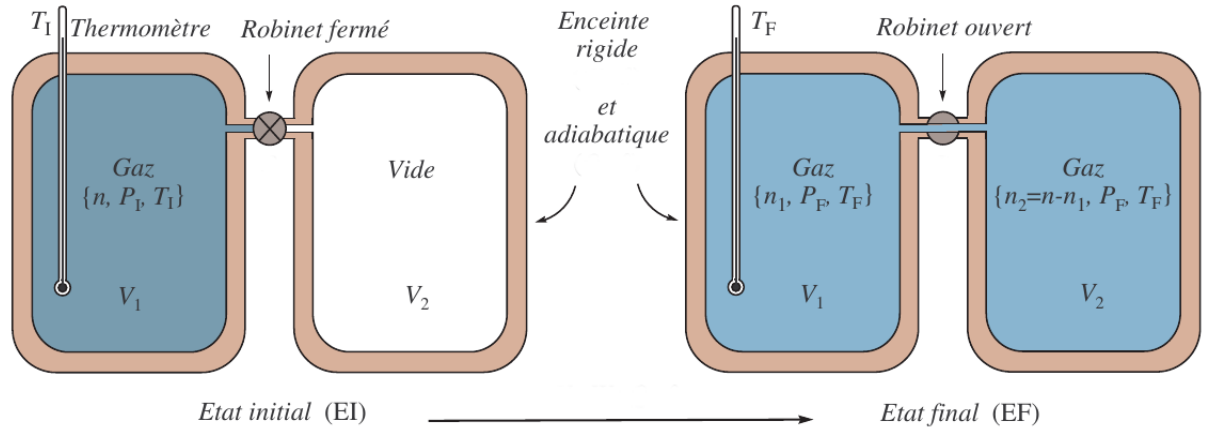
Sur le cycle : $W + Q = 0$

Cela a permis à M. Joule de montrer l'équivalence entre le travail mécanique et le transfert thermique : on peut réaliser le même cycle en chauffant l'eau avec une flamme, le travail et les transferts thermiques sont donc deux termes d'échanges, qui se mesurent dans la même unité.

Mais on peut également remarquer qu'il est **impossible de faire remonter la masse en récupérant spontanément l'énergie thermique de l'extérieur** ! Le cycle tel que $Q > 0$ puis $W < 0$, n'est pas possible ! Alors que cela est possible d'après le premier principe ($W + Q = 0$ possible).

Le cycle de l'expérience de Mayer qui ne peut pas être inversé est qualifié d'**irréversible**.

(2) Expérience de Joule et Gay-Lussac :



Dans cette manipulation, le gaz est retenu initialement dans une partie d'une enceinte, puis l'ouverture brutale d'un robinet permet une détente dans le vide et l'occupation de l'ensemble de l'enceinte par le gaz.

On sait que spontanément la transformation inverse ne peut pas se faire (que le gaz revienne entièrement dans un seul des compartiments !

La transformation est donc irréversible.

A-2 Sources d'irréversibilité

Transformation irréversible : Transformation qui ne peut se faire spontanément que dans un seul sens.

La quasi-totalité des transformations sont irréversibles.

On distingue deux grandes sources d'irréversibilité :

- la présence de frottements, qui dissipent de l'énergie.

ex : frottement solide ou frottement fluide sur le système.

Le travail de ces forces de frottement se convertit en transfert thermique vers l'extérieur ou en énergie interne, que l'on ne peut pas récupérer en faisant la transformation en sens inverse!

- la non-homogénéité du milieu.

ex : non-homogénéité de concentration de particules ; non-homogénéité de température.

En effet, le transfert thermique se fait spontanément d'une zone chaude vers une zone froide ; la diffusion de molécules se fait de la zone la plus concentrée vers la moins concentrée. Ces transformations, visant à uniformiser un milieu non homogène, se font spontanément dans un seul sens.

NB : Les réactions chimiques sont elles aussi sources d'irréversibilité.

A-3 Notion de réversibilité

Transformation réversible : Une transformation infiniment lente, susceptible d'être inversée par la modification progressive des contraintes extérieures, en permettant au système de passer par les mêmes états, est qualifiée de réversible.

Une transformation réversible doit donc passer par une succession infiniment lente d'états à l'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. S'il est possible de limiter fortement les frottements (déplacement très lent et/ou lubrification des surfaces de contact), la réversibilité thermique est en revanche très compliquée à atteindre.

On retiendra que la transformation réversible n'existe pas, c'est un cas limite que l'on peut approcher et utiliser pour simplifier les études.

⇒ Comment rendre compte du fait que les transformations sont irréversibles, et se font donc spontanément dans un sens donné?

B Enoncé du second principe de la thermodynamique

Historiquement, il existe plusieurs formulations du second principe de la thermodynamique, apparues au début du 19ème siècle, en lien avec l'étude des machines thermiques.

Une formulation moderne est celle du chimiste I. Prigogine, établie vers 1950.

B-1 Enoncé :

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie, S , qui est **non conservative**, ie:

- pour un système isolé $\Delta S \geq 0$

- $\Delta S \geq \int_{Ei}^{Ef} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ sinon.

avec $\Delta S = S_f - S_i$.

Autrement dit, pour un système qui n'échangerait rien avec l'extérieur, l'entropie ne peut qu'augmenter (cf compte d'épargne).

La présence de cette inégalité rend compte de l'irréversibilité des phénomènes, qui doivent se faire dans le sens où $\Delta S \geq 0$ ou bien $\Delta S \geq \int_{Ei}^{Ef} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$.

B-2 Formulation sous forme de bilan entropique

S n'est pas conservative, sa variation s'exprime donc sous la forme de termes d'échanges et d'un terme de création $\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$ avec :

- $S_{\text{échange}} = \int_{Ei}^{Ef} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ le terme d'échange, qui est calculé d'après l'échange thermique réellement réalisé avec une source extérieure de température T_{ext} (cf exemples suivants) ;
- $S_{\text{création}} \geq 0$, le terme de création, qui rend compte de l'irréversibilité d'un phénomène. On ne peut le calculer que comme $\Delta S - S_{\text{échange}}$. Pour une transformation réversible, $S_{\text{création}} = 0$,

Cette égalité constitue le **bilan entropique**.

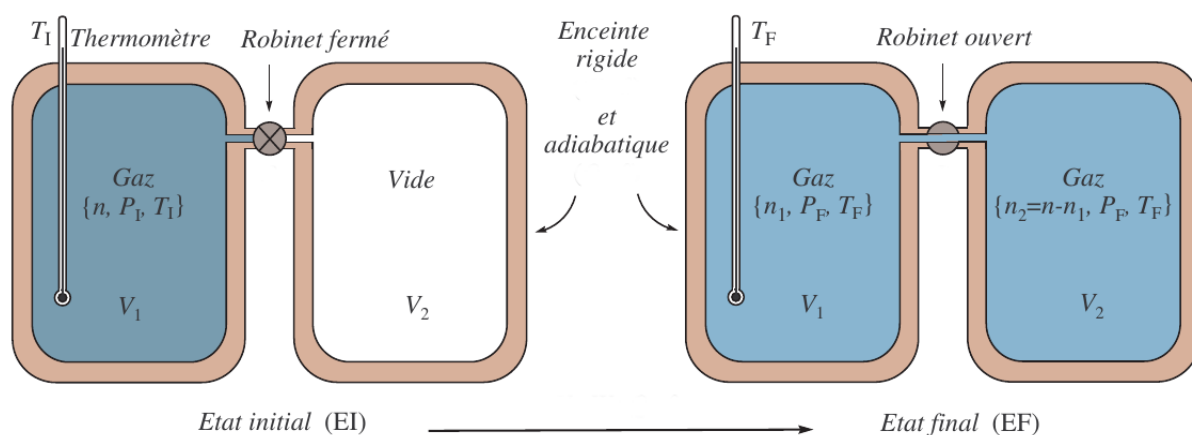
Ainsi, pour un système isolé, donc sans échanges avec l'extérieur :

$$\Delta S = S_{\text{création}} \geq 0$$

et sinon
$$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}} \geq \int_{E_i}^{E_f} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

ex : **Détente de Joule-Gay Lussac**

On reprend l'exemple de la détente de Joule et Gay Lussac.



Le gaz se détend dans une enceinte isolée thermiquement le temps de la détente, donc il n'échange pas de transfert thermique avec l'extérieur. Alors pour le système {gaz} : $S_{\text{échange}} = 0$ et $\Delta S = S_{\text{création}}$.

Bilan entropique pour une transformation infinitésimale :

On peut également écrire le bilan entropique sous forme élémentaire :

$$dS = \delta S_{\text{échange}} + \delta S_{\text{création}}$$

II L'entropie

A Propriétés de l'entropie

L'entropie S est homogène à une énergie sur une température, on l'exprime en J.K^{-1} .

Son nom a été inventé par Clausius, par analogie avec le mot "énergie", à partir de la racine grecque *tropein* = se tourner vers, se diriger.

A-1 S est une fonction d'état

- Une fonction des paramètres d'états du système : $S = f(T, V, p, n)$
= on peut la calculer à chaque instant de la transformation.
- Comme U , S est une **fonction d'état** ; ΔS ne dépend donc pas du chemin suivi.
Analogie avec la marche en montagne : la dénivellation est la même quelque soit le chemin suivi.

Conséquence pratique : on peut choisir de calculer ΔS en considérant le chemin qui nous arrange, par exemple une transformation réversible. Alors $\Delta S = S_{ech,rev}$ que l'on peut calculer.

!!! Attention !!! Si S est une fonction d'état, donc une différentielle exacte, $S_{échange}$ et $S_{création}$ ne le sont en revanche pas! Elles dépendent du chemin suivi.

A-2 S est extensive

Somme de sous-systèmes :

Comme U , S est **extensive**.

Ainsi, si un système peut être divisé en deux sous-systèmes A et B,

on a $S_{tot} = S_A + S_B$.

ex : Mélange d'eau chaude (m_1) et d'eau froide (m_2) dans un calorimètre.

Alors $\Delta S_{tot} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_{calo}$

ou encore : $dS_{tot} = dS_1 + dS_2 + dS_{calo}$ pour une transformation infinitésimale.

Grandeur molaire, massique :

Une grandeur extensive étant proportionnelle à la quantité de matière du système, on peut définir

l'entropie molaire : $S_m = \frac{S}{n}$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

l'entropie massique : $s = \frac{S}{m} = \frac{S_m}{M}$ en $J.K^{-1}.kg^{-1}$

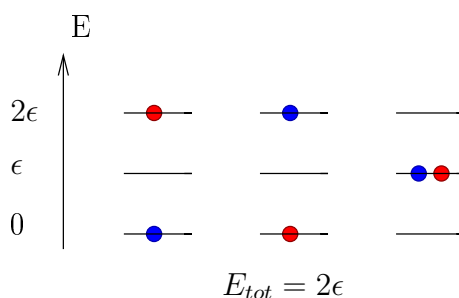
B Interprétation microscopique de l'entropie

B-1 Entropie et désordre

Dès 1872, Boltzmann a proposé une interprétation statistique de l'entropie, en se plaçant à l'échelle microscopique.

En effet, pour un état macroscopique du système (caractérisé par T, p, V, n) peuvent correspondre différents états des particules du système, donc différents états microscopiques. A l'échelle microscopique, on peut en effet s'intéresser à l'énergie de chaque particule, qui dépend de sa position et de sa vitesse.

ex : Un système de deux particules discernables, pouvant occuper les niveaux d'énergie 0, ϵ et 2ϵ dont l'énergie totale (état macroscopique) est $E = 2\epsilon$. Alors pour l'état macroscopique $E = 2\epsilon$, il existe 3 états microscopiques différents possibles.



ex :Un jeu de 52 cartes pour lequel on aurait 1 seule carte retournée. Il existe 52 combinaisons différentes (une combinaison correspond à un état microscopique) pour ce même état macroscopique. En revanche, si on veut 26 cartes retournées, il y a beaucoup plus de combinaisons possibles ($\frac{52!}{26!26!} \approx 5.10^{14}$)!

Boltzman a relié l'entropie d'un système au nombre d'états microscopiques possibles pour un état macroscopique de ce système ($S = k_B \ln(\Omega)$). Il a montré que **l'état d'équilibre d'un système isolé est l'état qui possède le plus d'états microscopiques correspondants, soit celui qui a l'entropie maximale.**

On a donc l'habitude de dire que l'entropie est une mesure du «désordre », dans le sens où elle est une indication du nombre de combinaisons microscopiques qui rendent compte du même état macroscopique.

NB: *Voilà pourquoi une chambre d'étudiant se dérange spontanément ! Si on a décidé d'une seule position possible pour chaque objet de la chambre pour un macroétat «en ordre», alors il n'y a qu'une seule combinaison possible. Les états «en désordre»présentent donc beaucoup plus de combinaisons possible de position des objets ! L'entropie d'une chambre d'étudiant ne peut que spontanément augmenter. Il faudra apporter de l'énergie pour ranger, et il vaut mieux par respect pour le personnel de ménage de l'internat !*

B-2 Entropie et perte d'information

Vers 1950, Shannon et Brillouin interprètent l'entropie à l'aide de la théorie de l'information.

L'entropie est alors une mesure de l'information manquante sur le système (*ie* manque de connaissance sur l'état microscopique du système).

ex :Détonde de Joule et Gay Lussac.



Ici, on peut considérer pour chaque molécule de gaz l'information «la particule est à droite»ou «la particule est à gauche». Dans l'état initial, toutes les molécules sont dans le compartiment de droite, donc on a l'information de la position de chaque molécule. Le système est connu entièrement. En revanche, à l'état final, on ne sait pas quelle particule est où. La transformation se fait donc spontanément dans le sens d'une perte d'information sur le système.

Ainsi, l'augmentation d'entropie d'un système isolé peut s'interpréter comme une perte d'information sur la connaissance de l'état du système à l'échelle microscopique.

NB: *D'ailleurs, vous aurez plus de mal à retrouver votre livre ou votre pull dans une chambre en désordre...vous avez perdu l'information du positionnement des objets...*

III Applications : bilans d'entropie

Méthode :

Faire un bilan entropique correspond à calculer S_{ech} et S_c ou vérifier que $\Delta S = S_{ech} + S_c$.

- Calculer ΔS à l'aide de formules fournies ou du cours ;
- Calculer S_{ech} en étudiant le transfert thermique avec la/les sources extérieures;
- En déduire $S_c = \Delta S - S_{ech}$;
- Vérifier que $S_c \geq 0$.

A Expressions de la variation d'entropie

A-1 Cas d'une phase condensée

Rappel : une phase condensée est un système solide ou liquide considéré incompressible et indilatable.

On admet que pour une phase condensée, l'entropie ne dépend que de la température :

$$S = mc \ln(T) + cstte.$$

On a donc entre un état initial à T_i et final à T_f :

$$S_f - S_i = \Delta S = mc \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right).$$

L'une ou l'autre de ces expressions sera fournie (normalement) dans les énoncés. Pour comprendre d'où vient cette expression, voir le doc.7.

A-2 Cas d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait, l'entropie va dépendre à la fois de la température et de la pression, que l'on peut exprimer aussi en fonction de la température et du volume.

On admet que $S = nC_{V,m} \ln(T) + nR \ln(V) + cstte = nC_{p,m} \ln(T) - nR \ln(P) + cstte'$.

Ainsi, entre un état initial Ei (T_i, P_i, V_i) et un état final Ef (T_f, P_f, V_f) :

$$S_f - S_i = \Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

Une de ces formules sera toujours (normalement) donnée.

A-3 Cas d'un changement d'état

On appelle **entropie massique/molaire de changement d'état** la variation d'entropie dont s'accompagne le changement d'état d'un kg/d'une mole de corps pur à température et pression constante.

Il n'y a pas de notation particulière pour cette grandeur. On trouve souvent $\Delta s_{\alpha-\beta}$ ou $\Delta S_{m,\alpha-\beta}$.

Si on considère un chemin réversible pour réaliser le changement d'état, $ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}$ avec q_{rev} le transfert thermique massique sur le chemin réversible.

Or la transformation est à T et P fixées, donc $\delta Q_{rev} = dH$ et $\delta q_{rev} = dh$

$$\text{et } \Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta h_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}$$

Ainsi, la variation d'entropie pour un changement d'état tel que $T_i = T_f = T$ et $p_i = p_f$

s'exprime $\boxed{\Delta S = m \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}}$.

B Application à la transformation d'une phase condensée

ex : On place un verre d'eau (15 cL) initialement à 20°C dans un réfrigérateur dont l'intérieur est considéré à température constante égale à 4°C.

On se propose de dresser le bilan entropique (= calculer S_{ech} et S_c).

Système étudié : {eau dans le verre, de masse m }

Transformation :

$E_i (T_i, V_i, P_i) \longrightarrow E_f (T_f, V_i, P_i)$ monotherme isochore isobare
--

* Calculons la variation d'entropie ΔS :

D'après la formule fournie précédemment, $\boxed{\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)}$

A.N. : $\Delta S = 0,15 \times 4,19.10^3 \ln \left(\frac{277}{293} \right) = -35 \text{ J. K}^{-1}$

OK, ΔS peut avoir le signe qu'il veut. On remarque que la transformation crée de l'ordre.

* Calculons l'entropie d'échange S_{ech} :

D'après le second principe : $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

Pour exprimer δQ :

D'après le premier principe de la thermodynamique (bilan d'énergie) :

$$dU = \delta Q + \delta W_p + \delta W'$$

soit ici $dU = \delta Q$ (pas de travail utile, pas de travail des forces pressantes)

De plus, le système est une phase condensée, donc $dU = mcdT$ et on peut donc exprimer

$$\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{mcdT}{T_{ext}}$$

On en déduit $\boxed{S_{ech} = \frac{mc(T_f - T_i)}{T_{ext}}}$

A.N. : $S_{ech} = \frac{0,15 \times 4,19.10^3}{277} (4 - 20) = -36 \text{ J.K}^{-1}$

* Calcul de l'entropie de création :

Finalement on déduit $\boxed{S_{crea} = \Delta S - S_{ech} = mc \left(\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \frac{(T_f - T_i)}{T_{ext}} \right)}$

A.N. : $S_{crea} = 1,0 \text{ J. K}^{-1}$.

L'entropie de création est bien supérieure à 0. La transformation est irréversible, et physiquement possible!

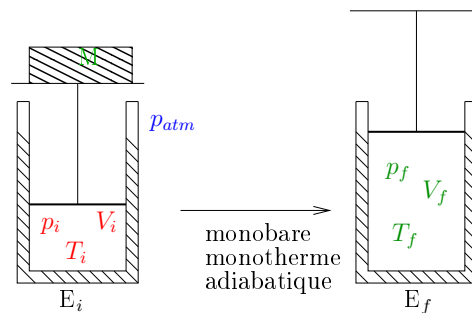
A retenir :

- Vous devez savoir interpréter la valeur d'une variation d'entropie (perte ou gain d'information, création d'ordre ou de désordre).
- Vérifiez toujours que $S_{crea} \geq 0$ (sinon, c'est qu'il y a un problème...).

C Transformation d'un gaz parfait

On veut établir de même un bilan entropique pour un gaz parfait.

ex : Imaginons un volume de gaz dans une enceinte avec une paroi mobile (piston), cf doc.6. A l'état initial, une masse M posée sur le piston impose une pression initiale p_i et un volume initial V_i . A l'instant $t = 0$ on enlève la masse M : le gaz se détend jusqu'à p_f , V_f . On supposera les parois de l'enceinte adiabatique.



Système étudié : { Air dans la seringue, assimilé à un gaz parfait }

On a, d'après le second principe : $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{crea} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + S_{crea}$

* Calculons l'entropie d'échange S_{ech} :

Comme $\delta Q = 0$ (parois adiabatiques), on a ici $S_{ech} = 0$.

* Calculons la variation d'entropie :

On utilise la formule donnée précédemment, en utilisant les variables T et V, qui sont ici les données:

$$\Delta S = n \left(C_{V,m} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right)$$

* Calcul de l'entropie de création :

On en déduit alors $S_{crea} = \Delta S = n \left(C_{V,m} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right)$

NB: Il faut vérifier $S_{crea} \geq 0$. Ici, comme $\Delta U = W < 0$ et $\Delta U = m c_p \Delta T$, on en déduit $T_f < T_i$. Le second principe impose donc que $\left| C_{V,m} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \right| \leq R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$.

A retenir :

- En fonction des paramètres connus, on peut exprimer ΔS en fonction de (T,P) , de (T,V) ou de (V,P)
- De même que pour une phase condensée, ΔS et S_{ech} peuvent être positives ou négatives, mais on doit toujours avoir $S_{crea} \geq 0$.

D Cas d'une transformation cyclique : inégalité de Clausius

On prend l'exemple d'un moteur, dans lequel un fluide échange avec une source chaude (réaction chimique de combustion) et une source froide (air extérieur) et donne du travail mécanique à l'extérieur (arbre $\longrightarrow$ roues).

Le bilan d'entropie pour le fluide subissant un cycle dans le fonctionnement du moteur :

$$\Delta S = S_f - S_i = 0 \text{ . Or } \Delta S = S_{ech} + S_{crea}.$$

Ainsi $S_{ech} = -S_{crea}$

Or l'entropie est échangée avec les deux sources, donc : $S_{ech} = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} = -S_{crea}$

On obtient donc bien que les transformations ne peuvent se faire que si $S_{crea} \geq 0$ soit

$$\boxed{\frac{\delta Q_F}{T_F} + \frac{\delta Q_C}{T_C} \leq 0}$$

On retrouve l'**inégalité de Clausius** vue en première année, qui est une autre formulation du second principe de la thermodynamique.