

Fiche de cours Deuxième principe

Entropie, entropie échangée et entropie créée, irréversibilité, loi de Laplace

définitions · méthodes · démonstrations exigibles · pièges

1 POURQUOI UN DEUXIÈME PRINCIPE ?

Remarque. Le premier principe, $\Delta U = W + Q$, est une loi de *conservation* : il autorise aussi bien un café chaud qui se refroidit dans une pièce qu'un café froid qui se réchauffe en refroidissant la pièce. Pourtant un seul de ces deux scénarios se produit. **Le deuxième principe est le principe d'évolution** : il dit *dans quel sens* une transformation peut se produire spontanément.

Définition. Une transformation est **réversible** si l'on peut, à tout instant, inverser le sens de l'évolution en inversant une modification infinitésimale des contraintes extérieures, le système et le milieu extérieur repassant alors par les mêmes états. Une transformation réversible est nécessairement **quasi statique** (le système passe par une suite continue d'états d'équilibre), mais la réciproque est fautive. Toute transformation réelle est **irréversible**.

Propriété — les causes d'irréversibilité. Elles se ramènent toujours à une **inhomogénéité** ou à une **dissipation** : **transfert thermique sous un écart fini de température** (glaçon dans un verre d'eau tiède, deux corps mis en contact) ; **frottements**, effet Joule, viscosité, c'est-à-dire du travail dégradé en transfert thermique ; **détente non contrôlée**, dans le vide ou contre une pression extérieure différente de celle du gaz (déséquilibre mécanique fini) ; **mélange** de deux fluides, diffusion, réaction chimique spontanée. Dans chacun de ces cas, le film passé à l'envers est absurde : c'est le critère intuitif de l'irréversibilité.

2 ENTROPIE ET INTERPRÉTATION STATISTIQUE

Définition. À tout système à l'équilibre on associe une **fonction d'état extensive** S , l'**entropie**, exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. Comme toute fonction d'état, ΔS ne dépend que de l'état initial et de l'état final, *jamais* du chemin suivi.

Notation. En MPSI, les expressions de S sont toujours fournies par l'énoncé : leur construction n'est pas une capacité exigible. Il faut en revanche savoir les utiliser sans hésiter, et savoir que S est extensive : $S_{\text{total}} = \sum_i S_i$.

Propriété — interprétation statistique. Un état macroscopique donné est réalisé par un très grand nombre Ω de **microétats** compatibles avec les contraintes macroscopiques. La **formule de Boltzmann**, toujours fournie,

$$S = k_B \ln \Omega \quad k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1},$$

montre que l'**entropie mesure le nombre de façons de réaliser l'état macroscopique**, c'est-à-dire le **désordre statistique** : un gaz occupant un plus grand volume, une température plus élevée, une phase moins ordonnée correspondent à un Ω plus grand, donc à une entropie plus grande.

✗ ATTENTION — une interprétation, pas un outil de calcul

Le programme demande une interprétation *qualitative* et interdit tout développement quantitatif à partir de $S = k_B \ln \Omega$: on ne calcule jamais Ω pour résoudre un exercice, on utilise les expressions fournies de S . « L'entropie mesure le désordre » est une image utile pour *prévoir un signe* ; ce n'est pas une démonstration.

3 LE DEUXIÈME PRINCIPE

Théorème — deuxième principe. Pour tout système fermé subissant une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'entropie se décompose en deux termes :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} \quad S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}, \quad S_{\text{créée}} \geq 0$$

où Q_i est le transfert thermique reçu de la source (ou du thermostat) i , de température T_i — **la température de la source, pas celle du système**. L'entropie créée est **nulle si et seulement si la transformation est réversible**, et strictement positive sinon.

Notation. $S_{\text{éch}}$ est l'entropie **échangée** : c'est un terme de transfert, du même statut que W et Q . $S_{\text{créée}}$ est l'entropie **créée** à l'intérieur du système : elle n'est reçue de personne, elle apparaît. Pour une transformation élémentaire, $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} + \delta S_{\text{créée}}$;

si la température de la source varie continûment, $S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}}$.

✖ **ATTENTION** — les trois confusions à ne jamais faire

ΔS peut être *négative* (compression isotherme, corps qui refroidit) : ce n'est pas ΔS mais $S_{\text{créée}}$ qui est positive ; $S_{\text{éch}}$ peut l'être aussi. Enfin $\Delta S = 0$ (cycle, ou transformation isentropique) *n'implique pas* $S_{\text{créée}} = 0$: cela impose seulement $S_{\text{créée}} = -S_{\text{éch}}$.

Propriété — deux cas particuliers décisifs.

- **Système isolé** ou **calorifugé** : $Q_i = 0$ donc $S_{\text{éch}} = 0$ et $\boxed{\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0}$ — l'entropie d'un système isolé ne peut que croître. Une évolution adiabatique n'est **isentropique** que si elle est de plus **réversible** : une détente dans le vide est adiabatique et pourtant $\Delta S > 0$. Retenir **adiabatique + réversible** $\iff$ **isentropique**, jamais « adiabatique $\implies$ isentropique ».
- **Cycle** : S étant une fonction d'état, $\Delta S = 0$ sur un cycle, donc $S_{\text{créée}} = -S_{\text{éch}}$, soit $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$.

4 LES EXPRESSIONS FOURNIES DE L'ENTROPIE

■ **FORMULAIRE** — Expressions de S — toujours données en énoncé, à savoir utiliser

- **Gaz parfait** de capacités thermiques molaires C_{V_m} et C_{P_m} constantes, trois formes équivalentes (par Mayer $C_{P_m} - C_{V_m} = R$) :

$$\Delta S = n C_{V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n C_{P_m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1} = n C_{V_m} \ln \frac{P_2}{P_1} + n C_{P_m} \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

- **Phase condensée** incompressible et indilatable, de capacité thermique $C = mc$ constante :

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1} = m c \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

- **Transition de phase** $1 \rightarrow 2$ à la température T : $\Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$, donc $\Delta S = \frac{m \Delta h_{12}(T)}{T}$ pour une masse m transformée.
- **Formule de Boltzmann** : $S = k_B \ln \Omega$ (interprétation qualitative seulement).

Méthode — **choisir la bonne forme**. Prendre celle dont les deux variables sont connues dans les deux états : (T, V) pour une transformation isochore ou une détente de Joule-Gay-Lussac, (T, P) pour une transformation monobare ou une compression à taux de pression donné, (P, V) quand la température n'intervient pas. Les trois donnent évidemment le même résultat : c'est un contrôle gratuit. Elles montrent aussi que $\Delta S = 0$ est possible sans que rien ne soit constant, les deux logarithmes se compensant : c'est l'origine de la loi de Laplace.

5 LA MÉTHODE DU BILAN ENTROPIQUE

Méthode — **bilan entropique en six étapes**. (i) *définir le système* (il doit être *fermé* ; souvent il faut l'élargir pour y inclure un deuxième corps) et préciser les parois (rigides ? calorifugées ?) ; (ii) *identifier l'état initial et l'état final* complètement, en utilisant les contraintes du milieu extérieur et, si besoin, le *premier principe* ; (iii) calculer ΔS avec l'expression fournie, en passant par l'état final réel (peu importe le chemin) ; (iv) calculer Q par le premier principe, puis $S_{\text{éch}} = \sum Q_i/T_i$ avec les températures des *sources* ; (v) en déduire $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$; (vi) *contrôler que* $S_{\text{créée}} \geq 0$ et nommer la (ou les) cause(s) physique(s) d'irréversibilité. Un $S_{\text{créée}} < 0$ signale une erreur de signe ou un état final faux.

★ **EXEMPLE** — un bilan type : corps chaud plongé dans un thermostat

Un bloc de capacité thermique C à T_1 est plongé dans un thermostat à $T_0 < T_1$; état final : bloc à T_0 . Premier principe : $Q = C(T_0 - T_1) < 0$. Expression fournie : $\Delta S = C \ln(T_0/T_1) < 0$. Entropie échangée : $S_{\text{éch}} = Q/T_0$. D'où, en posant $x = T_1/T_0 > 1$,

$$S_{\text{créée}} = C \left(\ln \frac{T_0}{T_1} - \frac{T_0 - T_1}{T_0} \right) = C(x - 1 - \ln x) > 0.$$

L'entropie du bloc *diminue*, celle du thermostat augmente davantage, et la cause d'irréversibilité est l'*écart fini de température*. Avec une infinité de thermostats échelonnés de T_1 à T_0 , on aurait $S_{\text{éch}} = \int_{T_1}^{T_0} C \, dT/T = \Delta S$ et $S_{\text{créée}} = 0$: même état final, même Q , mais transformation réversible.

6 TRANSFORMATION ISENTROPIQUE D'UN GAZ PARFAIT : LA LOI DE LAPLACE

Théorème — loi de Laplace. Pour un **gaz parfait** de rapport $\gamma = C_{Pm}/C_{Vm}$ **constant**, subissant une transformation **adiabatique et réversible** (donc isentropique et quasi statique) :

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

$$P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cte}$$

Les deux dernières se déduisent de la première par $PV = nRT$. *Idée de la démonstration* : la transformation étant adiabatique et mécaniquement réversible, $dU = \delta W = -P dV$ avec P la pression du gaz ; or $dU = nC_{Vm} dT$, et dT se tire de $P dV + V dP = nR dT$. En éliminant dT puis en utilisant $C_{Pm} - C_{Vm} = R$, on obtient $\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$, qui s'intègre en $PV^\gamma = \text{cte}$.

✖ **ATTENTION** — les trois hypothèses, à vérifier chaque fois

(1) gaz parfait, (2) γ constant, (3) adiabatique et réversible. Appliquer Laplace à une détente dans le vide, à une compression brutale sous une pression extérieure constante, ou à une phase condensée, est l'erreur la plus sanctionnée du chapitre. Pour une adiabatique **irréversible**, on écrit le premier principe avec $W = -P_{\text{ext}} \Delta V$ — et rien d'autre.

Propriété — dans le diagramme de Clapeyron. En un point donné, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$ tandis que $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V}$: **l'isentro- pique est γ fois plus pentue que l'isotherme**. Partant du même état, une détente adiabatique réversible fait chuter la pression plus vite et refroidit le gaz ; une compression adiabatique l'échauffe. À détente donnée, l'aire sous la courbe — donc le travail — est plus faible pour l'adiabatique.

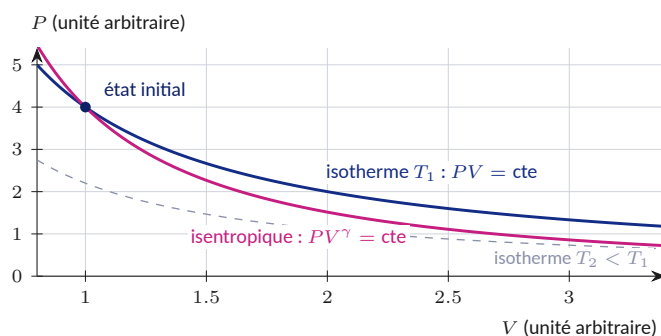


Figure 1 — Isotherme et isentropique issues du même état, pour $\gamma = 1,40$. L'isentropique descend plus vite : en se détendant adiabatiquement, le gaz traverse des isothermes de plus en plus basses, donc il *refroidit*.

7 ENTROPIE ET CHANGEMENTS D'ÉTAT

Propriété — transition de phase. Une transition de phase d'un corps pur, sous la pression $P_{\text{sat}}(T)$, se fait à T et P constantes. Elle est **réversible** si le corps est en contact avec un thermostat à sa propre température T : alors $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{m \Delta h_{12}}{T}$, ce qui est exactement la relation $\Delta h_{12} = T \Delta s_{12}$.

★ **EXEMPLE** — ordres de grandeur pour l'eau

$\Delta s_{\text{fus}} = \frac{3,34 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}}{273 \text{ K}} = 1,22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $\Delta s_{\text{vap}} = \frac{2,26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}}{373 \text{ K}} = 6,06 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$: la vaporisation crée cinq fois plus de désordre que la fusion, car le passage à l'état gazeux multiplie le volume accessible par $\approx 1\,300$ alors que la fusion ne détruit que l'ordre à longue distance du cristal. À comparer au chauffage de l'eau liquide de 0°C à 100°C : $c \ln(373/273) = 1,30 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. Δs_{12} est positive dans le sens fusion, vaporisation, sublimation, négative dans le sens inverse ; on prend Δh et Δs dans le même sens, et T en kelvins.

8 LES RÉSULTATS CLASSIQUES À SAVOIR RETROUVER

- **Détente isotherme réversible** de V_1 à V_2 au contact d'un thermostat T_0 : $\Delta U = 0$, $W = -nRT_0 \ln(V_2/V_1)$, $Q = -W$, $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = S_{\text{éch}}$, $S_{\text{créée}} = 0$. Contre une P_{ext} constante, l'état final est le même donc ΔS aussi, mais $|W|$ est plus petit, donc Q et $S_{\text{éch}}$ également : $S_{\text{créée}} > 0$.
- **Détente de Joule-Gay-Lussac** : un gaz occupant V_1 se détend dans un volume total V_2 , parois rigides et calorifugées. Alors $W = 0$ et $Q = 0$, donc $\Delta U = 0$: pour un gaz parfait la température est inchangée ; et $S_{\text{éch}} = 0$, donc $S_{\text{créée}} = \Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0$. C'est l'exemple canonique d'une transformation adiabatique non isentropique.
- **Deux corps identiques mis en contact** (C , T_1 et T_2), ensemble isolé : $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ et $S_{\text{créée}} = \Delta S = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} > 0$ par l'inégalité arithmético-géométrique $\frac{T_1 + T_2}{2} \geq \sqrt{T_1 T_2}$.

- **Travail dissipé** (frottement, effet Joule) dans un corps calorifugé de capacité C : $\Delta U = W_{\text{diss}}$, $T_f = T_i + W_{\text{diss}}/C$ et $S_{\text{créée}} = \Delta S = C \ln(T_f/T_i) > 0$: **tout travail dissipé crée de l'entropie**.
- **Compression adiabatique irréversible** sous $P_{\text{ext}} = P_2$ constante : le premier principe $n C_{V\text{m}}(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$ donne $C_{P\text{m}} T_2 = C_{V\text{m}} T_1 + R T_1 \frac{P_2}{P_1}$, et T_2 est *supérieure* à celle de la compression réversible de même rapport de pression.

Remarque. Complément numérique. Le programme ne prévoit *aucune* capacité numérique dans cette partie. Un contrôle utile consiste néanmoins à coder le bilan entropique et à faire lever une erreur dès que $S_{\text{créée}} < 0$: c'est le signe infaillible d'un état final faux ou d'une erreur de signe sur Q .

```

1 def bilan(dS, S_ech):          # S_ech = somme des Q_i / T_i (T = source !)
2     S_cr = dS - S_ech
3     assert S_cr >= -1e-9, "entropie creee negative : revoir l'etat final"
4     return S_cr

```

9 DÉMONSTRATIONS ET RAISONNEMENTS À SAVOIR REFAIRE

- **Loi de Laplace** : $dU = -P dV$ (adiabatique réversible), $dU = n C_{V\text{m}} dT$, $PV = nRT$, Mayer, puis intégration de $\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$; passage aux deux autres formes.
- **Bilan du corps dans un thermostat** et positivité de $x - 1 - \ln x$; **deux corps en contact** : T_f par le premier principe, puis positivité de $S_{\text{créée}}$.
- **Détente de Joule-Gay-Lussac** : justifier $W = 0$ et $Q = 0$, en déduire $\Delta T = 0$ pour un gaz parfait, puis $S_{\text{créée}} = nR \ln(V_2/V_1)$.
- **Compression adiabatique irréversible monobare** : établir T_2 , comparer au cas réversible. **Cycle** : $\Delta S = 0$ donc $\sum Q_i/T_i \leq 0$. **Pente comparée** de l'isotherme et de l'isentropique.

► SAVOIR-FAIRE

- Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique à partir de $S = k_B \ln \Omega$ fournie, et prévoir le signe d'une variation d'entropie.
- Définir un système fermé et mener un bilan entropique complet (ΔS , $S_{\text{éch}}$, $S_{\text{créée}}$, contrôle du signe); relier $S_{\text{créée}}$ à ses causes physiques; traiter le cas de l'évolution adiabatique.
- Utiliser les expressions fournies de S (gaz parfait, phase condensée, transition de phase avec $\Delta h_{12} = T \Delta s_{12}$) et l'extensivité de S .
- Citer et utiliser la loi de Laplace, en vérifiant ses trois conditions d'application; comparer deux chemins menant au même état final (même ΔS , $S_{\text{créée}}$ différentes).

■ FORMULAIRE — Les relations à connaître par cœur

- $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$; $S_{\text{éch}} = \sum \frac{Q_i}{T_{\text{source},i}}$; $S_{\text{créée}} \geq 0$ (nulle $\Leftrightarrow$ réversible).
- Isolé ou adiabatique : $\Delta S = S_{\text{créée}} \geq 0$. Cycle : $\Delta S = 0$ donc $\sum Q_i/T_i \leq 0$.
- Laplace (gaz parfait, γ constant, adiabatique réversible) : PV^γ , $TV^{\gamma-1}$ et $P^{1-\gamma}T^\gamma$ sont constants.
- Mayer : $C_{P\text{m}} - C_{V\text{m}} = R$; $C_{V\text{m}} = \frac{R}{\gamma-1}$; $C_{P\text{m}} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$; $\gamma = \frac{5}{3}$ (monoatomique), $\gamma = 1,40$ (air).
- Transition de phase : $\Delta h_{12} = T \Delta s_{12}$; eau : $\Delta s_{\text{vap}} = 6,06 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\Delta s_{\text{fus}} = 1,22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Valeurs utiles : $\ln 2 = 0,693$; $\ln 3 = 1,099$; $\ln 5 = 1,609$; $\ln 10 = 2,303$; $R \ln 2 = 5,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

✗ PIÈGES

- Croire que $\Delta S \geq 0$ pour tout système : **c'est $S_{\text{créée}}$ qui est positive**, pas ΔS .
- Écrire $S_{\text{éch}} = Q/T$ avec la température *du système* au lieu de celle de la *source* : l'erreur disparaît dans le cas réversible, d'où sa persistance.
- Croire qu'une transformation adiabatique est isentropique, ou que $\Delta S = 0$ entraîne $S_{\text{créée}} = 0$.
- Appliquer la loi de Laplace à une transformation irréversible, à un gaz non parfait ou à une phase condensée.
- Calculer ΔS « le long du chemin réel » (S est une fonction d'état), ou oublier un corps du bilan (le thermostat) quand on veut l'entropie créée dans l'ensemble isolé.
- Travailler en degrés Celsius dans un logarithme ou dans Q/T ; prendre $C_{V\text{m}} = \frac{3}{2}R$ pour l'air (c'est $\frac{5}{2}R$).
- Oublier de nommer la cause d'irréversibilité : c'est une question de cours, systématiquement posée.