# V. PRÉVISION DE L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE FINAL D'UN SYSTÈME ÉVOLUANT LIBREMENT

## V.1. L'irréversibilité et l'entropie

**a) Insuffisances du 1er principe**

Certaines transformations satisfaisant le premier principe[1] ne se réalisent pas en réalité.

— La chaleur passe toujours **spontanément**[2] d'un corps chaud vers un corps froid, jamais l'inverse[3].

— Si l'on met en communication une bouteille remplie de gaz et une autre bouteille vide, le gaz occupe très vite la totalité du volume offert, jamais l'inverse[4].

— Lors du freinage d'un véhicule, la température des freins s'élève. En revanche, il n'est pas possible de faire avancer le véhicule en chauffant les freins[5]...

En d'autres termes, le premier principe ne peut pas prévoir le **sens d'évolution** des systèmes réels et il est nécessaire d'introduire un **critère de prévision** (sous forme d'un deuxième principe) tenant compte de l'**irréversibilité du temps** (« la flèche du temps »).

**b) Transformations irréversibles**

Considérons une enveloppe isolée constituée de deux compartiments séparés par une cloison. Chaque compartiment contient un système simple dont les condi-

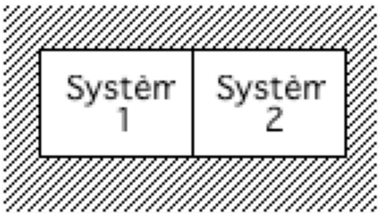
[1] Donc équivalentes en termes énergétiques.

[2] Une **transformation spontanée** désigne une **évolution « naturelle »** (pas obligatoirement brutale ou rapide), sans intervention extérieure, en particulier sans apport d'énergie.

[3] De même, on ne voit jamais deux corps à la même température échanger spontanément de la chaleur de telle sorte que la température de l'un s'élève et que celle de l'autre diminue.

[4] On n'observe jamais le gaz revenir spontanément dans sa bouteille initiale en laissant l'autre de nouveau vide.

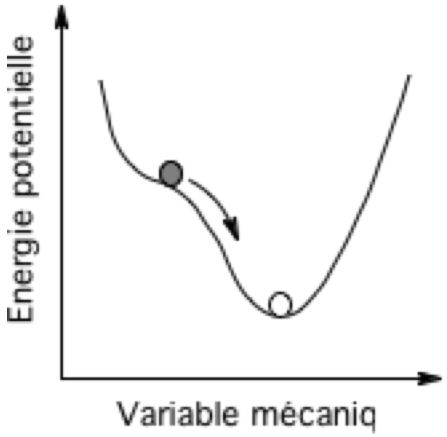
[5] Pourtant ce moteur serait très intéressant : il permettrait de fournir du travail en absorbant simplement de la chaleur au milieu ambiant (donc gratuitement car la chaleur du milieu ambiant est immédiatement disponible partout).




tions initiales sont connues[6]. La cloison représente une *contrainte* qui empêche tout échange entre les deux systèmes[7]. La suppression de la contrainte[8] va autoriser chaque système à évoluer spontanément (librement) vers un nouvel état d'équilibre[9] si bien que l'on ne peut pas connaître les états d'équilibre intermédiaires.

Ces transformations, où seuls les états initial et final sont connus, sont dites « irréversibles » car elles ne peuvent pas revenir à l'état initial en repassant par les mêmes états intermédiaires (par exemple : mélange de liquides miscibles, détente d'un gaz dans le vide, réactions chimiques en général...)[10].

### c) Entropie d'un système




- **Analogie mécanique**

Les états d'équilibre stable d'un système mécanique correspondent aux minimums[11] de la fonction *énergie potentielle*. La construction d'une telle fonction[12] en thermodynamique a abouti à la notion d'**entropie**. Pour des raisons de cohérence avec l'ensemble de la physique, les équilibres thermodynamiques correspondent aux maximums de la fonction entropie.

- **Définition**

À tout système est associée une fonction appelée **entropie**[13], notée *S*, dont la variation ne dépend que des **transferts thermiques** avec le milieu extérieur[14]. Pour une transformation infinitésimale, elle s'exprime par :

---

[6] L'**équilibre du système** est parfaitement défini connaissant trois variables d'état indépendantes, par exemple *P*, *V* et *T* ou mieux *n*, *U* et *V*.

[7] Cloison **imperméable** (pas de transfert de matière), **adiabatique** (pas de transfert de chaleur), **rigide** (pas de transfert de volume).

[8] En rendant la cloison perméable à un transfert d'énergie ou de matière, ou bien en la rendant mobile...

[9] Toutes les situations de la thermodynamique peuvent se ramener à ce problème modèle simple. L'**objectif fondamental** de la thermodynamique est alors de déterminer ce nouvel état d'équilibre et de calculer les conditions finales de chaque système. Jusqu'à présent, nous avons toujours disposé d'au moins un élément concernant l'état d'équilibre final des systèmes étudiés.

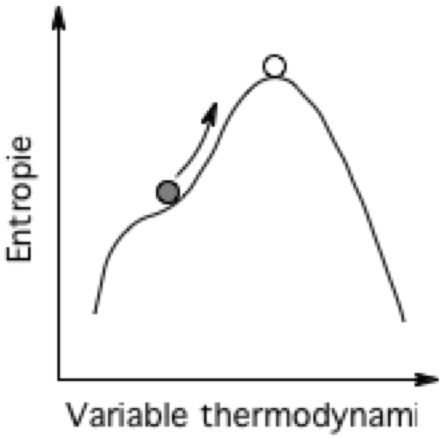
[10] Parmi les phénomènes qui sont à l'origine de l'irréversibilité, on peut citer : les **flux de matière ou de chaleur** dus à des hétérogénéités de concentration ou de température et les **phénomènes de frottement** (mécanique ou visqueux) **ou d'hystérésis**.(retard dans les variations d'une variable : déformation des caoutchoucs, aimantation d'un corps ferromagnétique...).

[11] Les maximums de la fonction énergie potentielle correspondent également à des états d'équilibre. Cependant, il s'agit d'**équilibres instables**.

[12] Ce travail, qui a occupé tout le XIX$^{e}$ siècle, de Carnot à Boltzmann en passant par Clausius et Gibbs, constitue l'une des plus belles réussites de la physique.

[13] Cette fonction **entropie** (dont le nom vient du grec « transformation ») a été introduite par le physicien allemand Rudolf Clausius en 1865 sur une base **purement formelle** indépendamment de toute hypothèse physique.

[14] Tout transfert d'énergie **non thermique** (travail) est **sans effet** sur l'entropie d'un système.




$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

La température $T$ est la **température** (absolue) **à l'interface de contact entre le système et la source chaleur (**milieu extérieur). L'entropie s'exprime en $J.K^{-1}$.

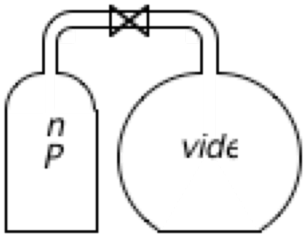
— Pour une transformation **réversible**[15] :

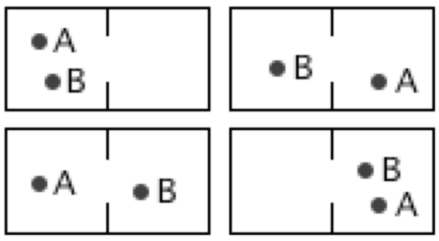
$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

— Pour une transformation **irréversible** :

$$dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

**d) Signification physique de l'entropie**




*2 molécules*

- **Exemple macroscopique**

Quelle est la pression d'équilibre d'un gaz mis en communication avec une enceinte vide ?

- **Approche microscopique**

Considérons deux molécules d'un gaz enfermé dans une boîte à deux compartiments communicants. En raison de leurs mouvements aléatoires, on a, à un instant donné, une chance sur quatre de trouver les deux molécules dans l'un des compartiments, mais on a deux chances sur quatre (une sur deux) d'en trouver une dans chaque compartiment[16]. La **probabilité** de trouver toutes les molécules dans un seul compartiment diminue considérablement dès que le nombre de molécules s'accroît[17].

La **thermodynamique statistique** montre que l'entropie $S$ d'un système est une fonction du nombre $\Omega$ des états microscopiques possibles[18] pour produire un état macroscopique donné[19] :

$$S = k \ln \Omega$$

Le coefficient $k$ est la constante de Boltzmann[20] :

[15] Comme la variation d'entropie du système dépend du **sens des transferts thermiques**, on a :
$\Delta S$ (syst)$> 0$ si $Q > 0$ ou $\Delta S$ (syst)$< 0$ si $Q < 0$.

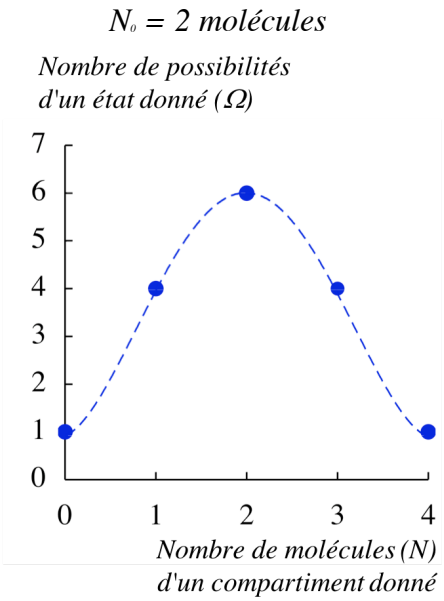
[16] On peut faire une **analogie** avec deux **pièces de monnaie** identiques que l'on jette : on a deux fois plus de chance de tomber sur un pile et un face que sur deux piles ou sur deux faces.

[17] Avec quatre molécules, cette probabilité tombe déjà à 1/16. Pour **une mole** ($N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ molécules), cette probabilité est de $1/2^{x}$, autant dire pratiquement nulle. En revanche, la probabilité de trouver les molécules réparties par moitié dans les deux compartiments (ce qui correspond à l'égalité des pressions) devient très grande donc très probable.

[18] Ce nombre est appelé « **nombre de complexion** ».

[19] Dans l'exemple précédent, avec deux molécules, il y a deux façons ($\Omega = 2$) de réaliser l'état défini par une molécule dans chaque compartiment. On a six façons ($\Omega = 6$) avec quatre molécules (deux dans chaque compartiment).

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}31}{6{,}02\,10^{23}} = 1{,}380\,658 \cdot 10^{-23}\ \text{J·K}^{-1}$$

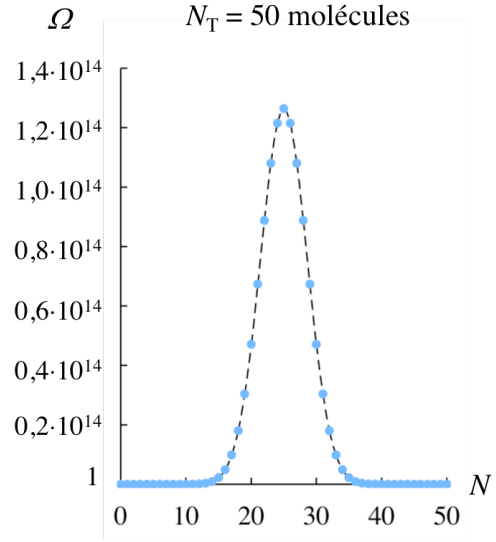



L'équilibre correspond ainsi à l'**état le plus probable** (celui où le nombre $\Omega$ est le plus grand).

Un système en **équilibre** (qui n'évolue plus) a nécessairement une **entropie maximale** : il ne peut pas évoluer *spontanément* car sa variation d'entropie serait alors négative.

- **Ordre et désordre**

Le concept d'entropie s'interprète comme une mesure du désordre d'un système. En effet, plus le nombre d'états $\Omega$ est grand, plus le système est désordonné, autrement dit plus l'entropie est grande[21]. Ainsi, un système évoluant spontanément évolue dans le sens d'une augmentation d'entropie donc de désordre[22].




- **Entropie et énergie**

En **thermodynamique classique**, l'entropie peut être comprise comme la tendance à l'**étalement de l'énergie** lors du retour à l'équilibre d'un système : ainsi un gaz a tendance à occuper tout le volume disponible.

De même, l'équilibre thermique entre deux corps initialement à des températures différentes, est atteint pour le degré de **partage maximal de l'énergie**[23].

### e) Propriétés de l'entropie

- L'**entropie** est une **fonction d'état**

Lors d'une transformation, la variation d'entropie du système **ne dépend que de son état d'équilibre initial et de son état d'équilibre final** et pas de la façon

[20] Ludwig **Boltzmann** (1844-1906), physicien autrichien, fondateur de la thermodynamique statistique. Cette formule est gravée sur sa tombe au cimetière central de Vienne (Autriche).

[21] Par analogie avec un **jeu de cartes** classé, il n'existe qu'une seule chance sur 32! (factoriel 32 ≈ 2,6·10³⁵) autrement dit 3,8·10⁻³⁶ chance pour que l'on retrouve les cartes classées après les avoir battues, même longtemps. Il est ainsi plus facile de passer de l'ordre au désordre que l'inverse.

[22] Une production d'entropie s'interprète aussi comme une **perte d'information** sur le système.

[23] Dans les deux cas, **étalement et partage de l'énergie** trouvent leur origine dans les interactions entre atomes ou molécules qui ont pour effet de **dissiper l'énergie** : la partager entre molécules et la répartir entre différents modes d'énergie interne (intervenant dans les mouvements de translation, de rotation ou de vibration des molécules).

dont s'est déroulée la transformation[24] :

$$\Delta S = S_2 \text{ (final)} - S_1 \text{ (initial)}$$

- L'**entropie** est une **grandeur additive**

L'entropie d'un système ($\Sigma$) est la somme des différentes entropies des sous-systèmes ($\Sigma_1$) et ($\Sigma_2$) constituant le système[25] :

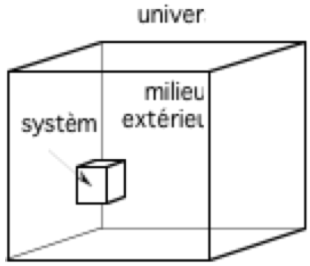
$$S\,(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = S\,(\Sigma_1) + S\,(\Sigma_2)$$

- L'**entropie** n'est **PAS** une **forme d'énergie**

L'entropie s'exprime en joules par kelvin ($J.K^{-1}$).

## V.2. Le deuxième principe de la thermodynamique

**a) Énoncé du second principe**[26]




L'entropie du système a été définie comme :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Expression que l'on peut écrire également[27] :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_p \quad \text{avec} \quad \delta S_p \geq 0$$

— Le terme avec $\delta S_p$ correspond à une **production (création) d'entropie** dans le système

— Le terme $\delta Q/T$ est assimilé à une **entropie d'échange**, que l'on note $\delta S_e$, résultant du transfert thermique avec le milieu extérieur à travers les frontières du système.

La variation d'entropie du système lors d'une transformation s'exprime comme :

$$\Delta S = S_e + S_p$$

Selon, le caractère réversible ou irréversible de la transformation, on a respectivement :

$$\Delta S \text{ (syst)} = \int_{\text{rév}} \frac{\delta Q(\text{syst}}{T}$$

$$\Delta S \text{ (syst)} = \int_{\text{irrév}} \frac{\delta Q(\text{syst}}{T} + S_p$$

[24] La différentielle d$S$ de l'entropie $S$ est une différentielle totale exacte alors que la différentielle $\delta Q$ de $Q$ ne l'est pas. Autrement dit, dans la relation $dS = \delta Q / T$, le terme $1/T$ est un **facteur intégrant** de la forme différentielle $\delta Q$.

[25] L'entropie, comme l'énergie, le travail et la quantité de chaleur, est une grandeur extensive.

[26] Encore appelé « **principe de Carnot – Clausius** » en hommage au français Nicolas Carnot (1796-1832) et à l'allemand Rudolf Clausius (1822-1888).

[27] L'introduction du terme $\delta S_p$ permet d'éliminer l'inégalité dans la définition de l'entropie.

**b) Évolution d'un système**

Un système *hors équilibre* va évoluer naturellement (spontanément) dans le sens d'une création d'entropie. Le terme $S_p$ constitue donc le critère de prévision de l'évolution du système :

$S_p = 0$ : la transformation est **réversible**,

$S_p > 0$ : la transformation est **irréversible**,

$S_p < 0$ : la transformation est impossible spontanément.

La valeur numérique de $S_p$ mesure le **degré d'irréversibilité**[28] de la transformation[29].

- **Cas d'un système isolé**

Pour un **système isolé**, l'entropie d'échange est nulle (pas d'échange de chaleur : $Q = 0$) d'où :

$$S_e = 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta S \text{ (syst. isolé)} = S_p \geq 0$$

**c) Entropie et évolution de l'Univers**

L'ensemble (système + milieu extérieur[30] = univers) est *par définition*, un système isolé, siège de transformations adiabatiques irréversibles.

$$\Delta S \text{ (univers)} = S_p \text{ (univers)} > 0$$



*Illustration des prophéties de la fin du XIX^e*

Le deuxième principe prédit la **dégradation** inéluctable **de l'énergie** et la disparition des structures organisées (augmentation du désordre)[31]. Cependant, il semble qu'au cours du temps, apparaissent continûment des formes de plus en plus élaborées (des galaxies aux êtres vivants[32]), c'est-à-dire de moins en moins entropiques, contredisant *apparemment* le deuxième principe.

En fait, l'étude récente de l'évolution de l'Univers (cosmologie) montre que l'apparition de ces structures complexes s'accompagne toujours de la création d'une énorme quantité de rayonnement électroma-

---

[28] Ce calcul de production d'entropie permet également de connaître *à l'avance*, l'évolution de systèmes où le sens spontané de la transformation n'est pas évident : c'est le cas des **réactions chimiques**.

[29] Le deuxième principe traduit ainsi le **sens d'évolution temporelle des transformations.**

[30] L'ensemble (système + milieu extérieur) constitue « l'univers ». En pratique, l'**univers** (avec un petit u) n'est qu'une infime partie de l'**Univers** (avec un grand U) et se limite dans la plupart des cas à une enceinte fermée thermiquement isolée ou à un thermostat (corps à température constante).

[31] À la fin du XIX^e siècle, Thomson (Lord Kelvin) pouvait prophétiser ainsi la **mort thermique de l'univers**.

[32] En raison de son incomparable complexité organique, l'être humain est la forme connue la moins entropique qui soit. Cependant, en raison de ses énormes besoins énergétiques et alimentaires, l'**Homme** est un gigantesque générateur d'entropie et donc de désordre à l'échelle planétaire (**pollutions** de toute nature, **guerres** incessantes, **déforestations** massives, réduction accélérée de la biodiversité…) mettant en danger son propre écosystème et sa descendance.

*siècle sur la mort thermique de l'Univers (Encyclopédie Flammarion 1917).*

gnétique[33]. Ainsi, la **réduction locale d'entropie** liée à l'élaboration de structures organisées serait largement compensée par la production colossale d'entropie de rayonnement et assurerait un bilan global positif sur l'ensemble de l'Univers[34]

**d) Étude de l'irréversibilité**

Seules les transformations *réversibles* permettent de faire des calculs[35]. Or, les termes $S_e$ et $S_p$ ne sont pas des fonctions d'état et dépendent donc du type de transformation : ils ne sont pas calculables directement.

Cependant, l'additivité de l'entropie appliquée à l'univers (système + milieu extérieur) permet d'écrire :

$$\Delta S \text{ (univ)} = \Delta S \text{ (syst)} + \Delta S \text{ (ext)}$$

Or, le second principe appliqué au système donne :

$$\Delta S \text{ (syst)} = S_e\text{(éch)} + S_p \text{ (créée)}$$

Par identification de ces deux expressions, on a :

$$S_p = \Delta S \text{ (univ)} \qquad \text{et} \qquad S_e = -\ \Delta S \text{ (ext)}$$

En particulier, en tant que fonction d'état, $\Delta S$ (ext) peut être calculée sur n'importe quelle transformation **réversible** respectant les mêmes états d'équilibre initial et final que la transformation réelle. L'**entropie d'échange** peut alors s'écrire :

$$S_e = -\int_{\text{rév}} \frac{\delta Q(\text{ext}}{T_{\text{ext}}}$$

Enfin, la **production d'entropie** se calcule en faisant le bilan :

$$S_p = \Delta S \text{ (syst)} - S_e$$

L'étude des transformations *irréversibles*[36] est ainsi possible en utilisant n'importe quelle **transformation réversible** (en général fictive[37]) **faisant passer le système du même état initial au même état final.**

**e) Notion de source de chaleur**

Une **source de chaleur** est un système qui

---

[33] Seul type d'énergie, véhiculée par des particules sans masse (**photons**), pouvant se propager dans le vide, c'est-à-dire à travers l'Univers dans sa totalité.

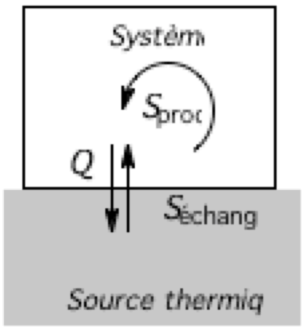
[34] H. **Reeves** « L'heure de s'enivrer, l'univers a-t-il un sens ? » éd. Seuil – Science ouverte (1986).

[35] En effet, l'expression de la variation d'entropie pour une transformation **réversible** est une **égalité** alors que pour une transformation **irréversible**, on ne dispose que d'une **inégalité**.

[36] Associée à des **gradients de température, de pression ou de matière** au sein du système.

[37] Ainsi pour calculer la variation d'entropie $\Delta S$ d'un système accompagnant une transformation **irréversible**, il faut **imaginer** une transformation **réversible** ayant le même état initial et le même état final.

*(source thermique)*




n'échange de l'énergie que par **transfert thermique**. Lorsqu'une source de chaleur est un **milieu de grande dimension** (lac, atmosphère...) devant celle du système, la température de ce milieu n'est alors quasiment plus affectée par les échanges thermiques[38].

La température d'une telle source de chaleur reste uniforme[39] (on parle alors de **thermostat**), les évolutions y sont alors considérées comme **réversibles**[40]. Sa variation d'entropie s'exprime alors simplement par :

$$\Delta S\,(\text{source}) = \frac{Q(\text{source}}{T_{\text{source}}}$$

De plus, en raison de la conservation de l'énergie (premier principe), on a :

$$Q\,(\text{source}) = -\,Q\,(\text{système})$$

L'entropie d'échange d'un système en contact avec une source de chaleur à température constante est :

$$\boxed{S_e = \frac{Q(\text{syst}}{T_{\text{source}}}}$$

**f) Refroidissement d'un corps**

Un corps chaud (masse $m$, capacité thermique massique $c$) à la température $T_1$ se refroidit dans un local à température constante $T_2$. Lors de cette transformation, la température du système (le corps) varie et cède une certaine quantité de chaleur au milieu extérieur (air). En considérant cette transformation comme réversible[41], la **variation d'entropie du corps** est :

$$\Delta S = \int_{\text{rév}} \frac{\delta Q\,(\text{syst}}{T} \quad \text{avec} \quad \delta Q = m\,c\,\mathrm{d}T$$

$$\Delta S = m\,c \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T} \quad \text{soit} \quad \Delta S = m\,c\,\ln\frac{T_2}{T_1}$$

L'**entropie d'échange** avec la source thermique (l'air à la température $T_2$) est calculée comme :

$$S_e = -\,\Delta S\,(\text{ext}) = -\,\frac{Q(\text{source}}{T_2} = \frac{Q(\text{syst}}{T_2}$$

[38] Seule une « **couche limite** » du milieu environnant, au voisinage immédiat de la frontière du système, est affectée par les échanges thermiques avec le système.

[39] Une telle source de chaleur est caractérisée par une très grande **inertie thermique** (capacité thermique infinie). C'est un système capable de fournir ou d'absorber de la chaleur sans changer de température (**thermostat**). Tout mélange solide–liquide ou liquide–gazeux en équilibre (glace fondante ou eau bouillante) constitue aussi une source thermique.

[40] Un milieu où la pression reste uniforme (l'atmosphère) peut être aussi défini comme une **source de travail**.

$$Q\,(\text{syst}) = m\,c\,(T_2 - T_1) \quad \text{d'où} \quad S_e = m\,c\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

La **production d'entropie** dans le système représente le bilan :

$$S_p = \Delta S\,(\text{syst}) - S_e = m\,c\left(\frac{T_1}{T_2} - 1 + \ln\frac{T_2}{T_1}\right)$$

- **Application numérique**

Pour un corps de masse $m$ = 1 kg et de capacité thermique massique $c$ = 460 J·kg$^{-1}$·K$^{-1}$ (du fer) refroidissant de $T_1$ = 100 °C à $T_2$ = 20 °C, on obtient :

$$\Delta S\,(\text{syst}) = 1 \times 460 \times \ln\frac{293}{373} = -111\ \text{J·K}^{-1}$$

$$S_e = 1 \times 460 \times \left(1 - \frac{373}{293}\right) = -126\ \text{J·K}^{-1}$$

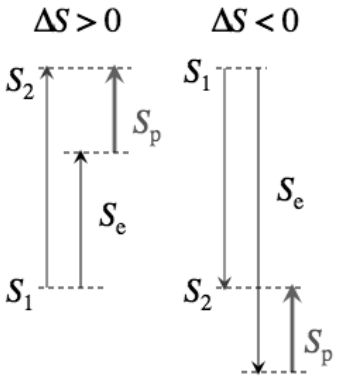
$$S_p = -111 - (-126) = 15\ \text{J·K}^{-1} > 0$$

L'entropie produite est bien positive (transformation irréversible). En revanche, la variation de l'**entropie du système peut être positif ou négatif** selon que sa température augmente ou diminue.

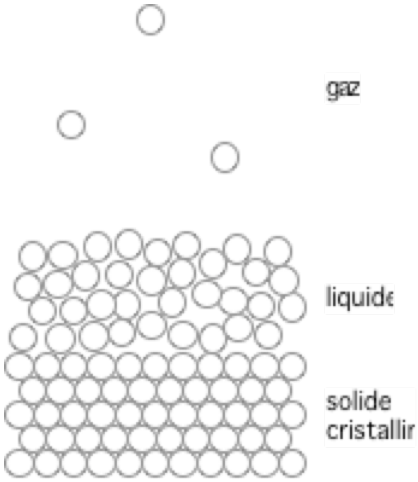
Ainsi, pour le même corps de 1 kg (capacité thermique massique 460 J·kg$^{-1}$·K$^{-1}$) se réchauffant de 20 °C au contact d'une source à 100 °C, on obtient :

$$\Delta S\,(\text{syst}) = +111\ \text{J·K}^{-1} \qquad S_e = +98{,}7\ \text{J·K}^{-1}$$

$$\text{et} \qquad S_p = 12{,}3\ \text{J·K}^{-1} > 0$$




**g) Entropie de changement d'état**




La fusion, la vaporisation, la sublimation d'un corps correspondent à une évolution vers un état de plus grand désordre à l'échelle moléculaire : ces changements d'état s'accompagnent donc d'une augmentation d'entropie. Pour des changements d'état effectués de façon isotherme, on a :

$$\Delta S_f = m\frac{L_f(T)}{T}$$

$$\Delta S_v = m\frac{L_v(T)}{T}$$

$$\Delta S_s = m\frac{L_s(T)}{T}$$

Le terme $T$ est la température (en kelvins) à laquelle se produit la vaporisation. La transformation in-

[41] Ce qu'elle n'est pas bien sûr, mais qui est justifiée par l'utilisation de l'entropie car c'est une fonction d'état.

verse (condensation ou liquéfaction) s'accompagne d'une réduction d'entropie[42] de la même valeur.

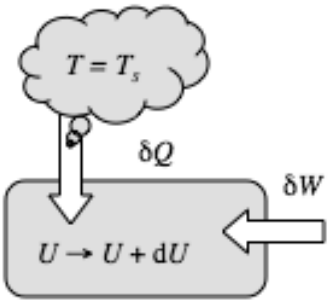
## V.3. Prolongation de la notion d'entropie

### a) Dissipation d'énergie et rendement

La production d'entropie se fait au détriment de la production d'énergie mécanique. La notion d'entropie est donc à la base des calculs de **rendement** des machines thermiques.

- **Travail maximal**

Considérons un système évoluant d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre, les transferts thermiques ne pouvant s'effectuer qu'au contact d'une source thermique de température $T_s$. Quel travail mécanique cette évolution peut-elle délivrer ? Par exemple :




— Pour une détente, dans quelles conditions le travail délivré est-il *maximal* ?

— Pour une compression, dans quelles conditions le travail de compression est-il *minimal* ?

On montre que toute production d'entropie entraîne une dissipation d'énergie qui correspond à une occasion manquée de délivrer du travail mécanique.

- **Démonstration**

— Conservation de l'énergie (1er principe) :

$$\delta W = dU - \delta Q$$

— Bilan entropique (2e principe) :

$$dS = \delta S_{éch} + \delta S_{prod}$$

— Transfert thermique avec la source[43] :

$$\delta Q = T_s\, \delta S_{éch} \quad \text{soit} \quad \delta Q = T_s\, dS - T_s\, \delta S_{prod}$$

— Travail échangé :

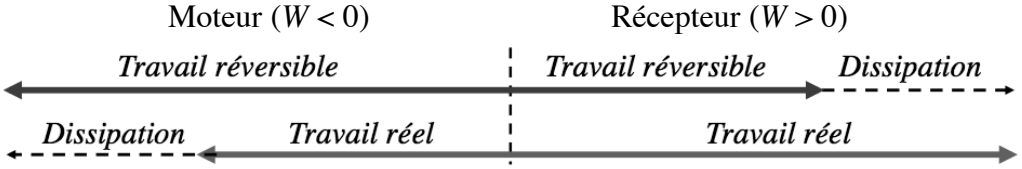
$$\delta W = dU - T_s\, dS + T_s\, \delta S_{prod}$$

Pour des états initial et final imposés, les variations des termes $dU$ et $T_s\, dS$ sont fixées[44]. Le travail des forces extérieures dépend donc uniquement de la production d'entropie. Comme $\delta S_p \geq 0$, le travail est donc minimal pour une évolution réversible ($\delta S_p = 0$).

[42] Si l'augmentation d'entropie liée à l'apparition de la vapeur traduit une augmentation du désordre au sein du système, la réduction d'entropie liée à l'apparition de liquide indique bien un plus grand ordre dans le système.

— Pour une **évolution « motrice »** (détente) pour laquelle $W < 0$, l'évolution réversible correspond à un travail délivré ($-W$) maximal et donc au moindre coût.

— Pour une **évolution « réceptrice »** (compression) pour laquelle $W > 0$, l'évolution réversible correspond à un travail minimal et donc encore au moindre coût.




La production d'entropie est associée, du point de vue du travail mécanique, à un **gaspillage d'énergie** $T_s\ \delta S_{prod}$. Cette dissipation va toujours dans le même sens : le mauvais sens du point de vue de l'ingénieur...

- **Cas d'une transformation cyclique**

Pour une machine fonctionnant de façon cyclique (machine à vapeur, réfrigérateur), le fluide se retrouve dans son état initial après chaque cycle : l'énergie et l'entropie du fluide ont donc retrouvé leur valeur initiale, leur variation sur un cycle est donc nulle et le travail des forces extérieures s'écrit :

$$W_{cycle} = T_s\ S_p$$

L'entropie produite $S_p$ lors du cycle étant positive, le travail est donc positif. Ainsi, une machine n'échangeant de l'énergie qu'avec une seule source de chaleur (machine dite « monotherme ») ne peut pas délivrer de travail mécanique[45].

**b) L'entropie absolue**

Seule une *variation* d'entropie est physiquement mesurable. L'entropie d'un système (comme l'énergie interne et l'enthalpie) ne peut être définie qu'à une constante additive près.

[43] Cette relation reste valide pour une transformation adiabatique (sans contact thermique avec une source de chaleur) : on a alors $\delta S_{prod} = dS$ ce qui redonne $\delta W = dU$.
[44] Car ils ne dépendent que des états initial et final.
[45] Alors que l'océan constitue un immense réservoir d'énergie, aucun bateau ne peut en profiter s'il ne dispose pas d'une autre source thermique.

Le **troisième principe** de la thermodynamique[46] permet de fixer arbitrairement cette constante : l'entropie de tous les corps purs est nulle[47] à la température du zéro absolu (0 K).

**c) Température thermodynamique**

L'expression de l'entropie sert de définition à la température thermodynamique :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

En effet, cette température est équivalente à la température absolue : elle est toujours positive, mais elle indique en plus que la valeur 0 est interdite (dénominateur), c'est-à-dire que cette température est une **limite** physiquement **inaccessible**[48].

On montre que la température thermodynamique se définit également comme la dérivée partielle à volume constant de l'énergie interne par rapport à l'entropie :

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

**d) Identités thermodynamiques**

Les différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie pour un système fermé ont pour expressions :

$$\mathrm{d}U = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W \quad \text{et} \quad \mathrm{d}H = \delta Q_{\text{rév}} + V\,\mathrm{d}P$$

d'où, en fonction de la différentielle de l'entropie[49] :

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V \quad \text{et} \quad \mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$$

**e) Entropie et rupture de symétrie**

Alors que le premier principe stipule que la **quantité** totale d'énergie se conserve quelle que soit la transformation (l'énergie de l'univers est constante), le deuxième principe indique que la **répartition** de cette énergie évolue de façon **dissymétrique** (l'entropie de l'univers ne peut que croître) entre travail et chaleur[50].

---

[46] Encore appelé « **principe de Nernst** » énoncé en 1906 par Walther Nernst, physicien et chimiste allemand (1864-1941), prix Nobel de chimie en 1920. Il inventa également la lampe à incandescence.

[47] Cependant dans les tables thermodynamiques, l'état où l'entropie est nulle est, par **convention**, attribué à l'état liquide du corps pur dans les conditions du point triple (autrement dit à 374,16 K pour l'eau).

[48] À très basse température, tout échange de chaleur se traduit par une augmentation considérable de l'entropie. En effet, dans la définition de l'entropie, la température figure au dénominateur et constitue un amplificateur puissant. Par ailleurs, le troisième principe implique qu'au zéro absolu (entropie nulle), l'ordre est parfait ($\Omega = 1$).

[49] Ces expressions constituent ce qu'on appelle les **identités thermodynamiques**.

[50] Le travail peut être totalement converti en chaleur alors que la chaleur ne peut jamais être complètement transformée en travail. En d'autres termes, **la chaleur est taxée** (« elle coûte ») **alors que le travail ne l'est pas** (il peut être « gaspillé »). La croissance irréversible de l'entropie affirme que le « prix payé » pour une transformation non idéale est toujours supérieur, jamais inférieur, à son « juste prix ».

Toute la thermodynamique pourrait se résumer de la façon suivante[51] : *« On peut transformer la chaleur en travail (premier principe), mais la transformation n'est complète qu'au zéro absolu (deuxième principe) or le zéro absolu est inaccessible (troisième principe) »*.

[51] P.W. **Atkins** « Chaleur et désordre, le 2e principe de la thermodynamique » éd. Belin Pour la Science (1987).