LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

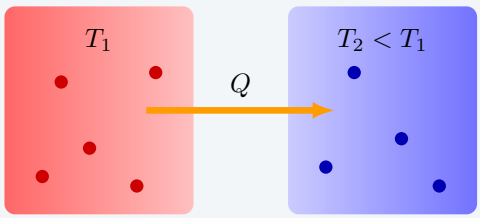
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

T4

THERMODYNAMIQUE

Deuxième principe pour un système fermé

Irréversibilité — Entropie — Entropie échangée et entropie créée — Identités thermodynamiques — Bilans d'entropie



$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$$

$$S_{\text{créée}} \geqslant 0$$

> *La loi selon laquelle l'entropie augmente toujours occupe, je crois, la place suprême parmi les lois de la Nature.*
>
> — Arthur Eddington, *The Nature of the Physical World* (1928)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Bilan d'entropie »

T4 — Deuxième principe

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Identifier les causes d'irréversibilité d'une transformation.
- Énoncer le deuxième principe : entropie fonction d'état extensive, entropie échangée, entropie créée positive ou nulle.
- Interpréter qualitativement l'entropie à l'aide de la formule de Boltzmann.
- Établir et utiliser les identités thermodynamiques $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$ et $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$.
- Exprimer la variation d'entropie d'une phase condensée et d'un gaz parfait ; retrouver la loi de Laplace.
- Mener un bilan d'entropie et interpréter l'entropie créée (thermalisation, détentes, effet Joule, compressions).
- Retrouver les énoncés historiques de Clausius et de Kelvin.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Bilan d'entropie » met en contact des corps de températures différentes (directement ou par étapes) et affiche en temps réel la variation d'entropie, l'entropie échangée et l'entropie créée.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

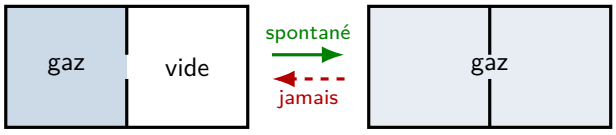
Table des matières

I Nécessité d'un principe d'évolution . . . 3
I.1 Les limites du premier principe . . . 3
II Le deuxième principe . . . 4
II.1 Énoncé . . . 4
II.2 Interprétation statistique . . . 4
II.3 Énoncés historiques . . . 5
III Identités thermodynamiques . . . 6
IV Entropie de systèmes usuels . . . 6
IV.1 Phase condensée indilatable et incompressible . . . 6
IV.2 Gaz parfait . . . 7
IV.3 Diagramme entropique et troisième principe . . . 7
V Bilans d'entropie . . . 8
V.1 Thermalisation d'un solide au contact d'un thermostat . . . 8
V.2 Détente de Joule–Gay-Lussac . . . 9
V.3 Détente de Joule–Thomson . . . 9
V.4 Effet Joule . . . 9
V.5 Énergie dégradée . . . 9
VI Synthèse . . . 10
VII Exercices d'approfondissement . . . 11
VIII Classiques des concours . . . 12

I Nécessité d'un principe d'évolution

I.1 Les limites du premier principe

Le premier principe (chapitre T3) est un principe de **conservation** : il interdit de fabriquer de l'énergie à partir de rien (mouvement perpétuel « de première espèce »), mais il ne dit rien du **sens** des évolutions. Considérons la détente de Joule–Gay-Lussac d'un gaz parfait : le gaz initialement confiné dans un compartiment occupe spontanément tout le récipient, à énergie interne constante. La transformation inverse (le gaz qui se rassemble seul dans un compartiment) respecterait tout autant le premier principe ; elle n'est pourtant jamais observée. De même, un corps chaud et un corps froid mis en contact tendent toujours vers une température commune, jamais l'inverse.



Définition — Transformation réversible

Une transformation est **réversible** si une modification infinitésimale des contraintes extérieures permet de la parcourir en sens inverse, en repassant par les mêmes états intermédiaires. Elle exige :

- la réversibilité **mécanique** : pression du système uniforme et égale à chaque instant à la pression extérieure (apparente) ;
- la réversibilité **thermique** : température du système uniforme et égale à chaque instant à celle de l'extérieur.

Toute transformation réelle est irréversible ; une transformation très lente et sans frottement en est une bonne approximation.

Causes d'irréversibilité R

- les **frottements** (solides ou visqueux) et l'**effet Joule** ;
- les **inhomogénéités** des grandeurs intensives (température, pression, concentration), qui provoquent des transferts spontanés (thermique, mécanique, diffusion de particules) ;
- les **réactions chimiques**.

Remarque

Critère intuitif : la projection à l'envers du film d'une transformation irréversible montre une scène absurde (un café qui se réchauffe dans une pièce froide, un parfum qui se reconcentre dans son flacon). Il existe toutefois un compromis entre réversibilité et rapidité : ce sont précisément les inhomogénéités qui rendent les transformations rapides.

II Le deuxième principe

II.1 Énoncé

Deuxième principe de la thermodynamique R

Pour tout système **fermé**, il existe une fonction d'état extensive S, l'**entropie** (en $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$), telle qu'au cours de toute transformation :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} \qquad \text{avec} \qquad S_{\text{créée}} \geqslant 0$$

- $S_{\text{éch}}$ est l'**entropie échangée** avec l'extérieur ; si le système reçoit les transferts thermiques Q_i de thermostats de températures T_i :

$$S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

- $S_{\text{créée}}$ est l'**entropie créée** : $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation irréversible, $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible.

Forme infinitésimale : $\mathrm{d}S = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$ avec $\delta S_{\text{éch}} = \dfrac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$, où T_{front} est la température à la frontière du système, là où a lieu l'échange.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- ΔS ne dépend que des états initial et final ; $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ dépendent du chemin suivi.
- Le travail n'échange pas d'entropie : seuls les transferts thermiques en échangent.
- La température qui intervient dans $S_{\text{éch}}$ est celle de la **source** (ou de la frontière), pas celle du système, qui peut ne pas être définie.
- L'entropie d'un système **peut diminuer** : il suffit qu'il cède suffisamment de chaleur ($S_{\text{éch}} < 0$). C'est l'entropie créée qui ne peut pas être négative.

Cas particuliers R

- Système **isolé** : $S_{\text{éch}} = 0$, donc $\Delta S = S_{\text{créée}} \geqslant 0$. L'entropie d'un système isolé ne peut que croître ; l'équilibre est atteint lorsqu'elle est maximale compte tenu des contraintes.
- Transformation **adiabatique réversible** : $S_{\text{éch}} = 0$ et $S_{\text{créée}} = 0$, donc $\Delta S = 0$: elle est **isentropique**.
- Transformation **réversible** : $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$, soit $\delta Q_{\text{rév}} = T\,\mathrm{d}S$.

II.2 Interprétation statistique

Formule de Boltzmann (admise) R

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω est le nombre de micro-états (chapitre T1) compatibles avec le macro-état du système.

Remarque

L'entropie mesure le **manque d'information** sur l'état microscopique (on dit souvent, plus vaguement, le « désordre »). Elle croît avec la quantité de matière, le volume offert et la température. Dans la détente de Joule–Gay-Lussac de N molécules de V à $2V$, chaque molécule a deux fois plus de positions accessibles : Ω est multiplié par 2^N, d'où $\Delta S = k_B \ln 2^N = nR\ln 2$. La probabilité que les N molécules se retrouvent toutes dans la moitié initiale vaut 2^{-N}, inobservable pour $N \sim 10^{23}$: l'irréversibilité est de nature **statistique**.

II.3 Énoncés historiques

Énoncés de Clausius et de Kelvin D

- **Clausius (1850)** : un transfert thermique ne peut pas passer spontanément, sans autre effet, d'un corps froid vers un corps chaud.
- **Kelvin (1851)** : un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et céder de la chaleur ; il n'existe pas de moteur monotherme.

Démonstration.

- *Clausius.* Un système décrit un cycle en échangeant seulement Q_c avec une source chaude (T_c) et Q_f avec une source froide $(T_f < T_c)$, sans travail. Premier principe : $Q_c + Q_f = 0$. Deuxième principe : $0 = \dfrac{Q_c}{T_c} + \dfrac{Q_f}{T_f} + S_{\text{créée}}$, d'où $S_{\text{créée}} = Q_c\left(\dfrac{1}{T_f} - \dfrac{1}{T_c}\right) \geqslant 0$: $Q_c \geqslant 0$, la chaleur va du chaud vers le froid.
- *Kelvin.* Sur un cycle au contact d'une seule source à T_0 : $W + Q = 0$ et $0 = \dfrac{Q}{T_0} + S_{\text{créée}}$, donc $W = -Q = T_0 S_{\text{créée}} \geqslant 0$: le système reçoit du travail. □

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Vrai ou faux ?** ✦✧✧✧✧

Justifier chaque réponse.

Q-1) L'entropie d'un système fermé ne peut qu'augmenter.

Q-2) Une transformation adiabatique est isentropique.

Q-3) Un thermostat à T_0 qui reçoit le transfert thermique Q voit son entropie varier de Q/T_0.

Q-4) Au cours d'un cycle, l'entropie créée est nulle.

Correction

Q-1) Faux : seule l'entropie d'un système *isolé* ne peut qu'augmenter. Un système qui cède de la chaleur peut voir son entropie diminuer $(S_{\text{éch}} < 0)$.

Q-2) Faux : adiabatique donne $S_{\text{éch}} = 0$ mais $\Delta S = S_{\text{créée}} \geqslant 0$; il faut en plus la réversibilité.

Q-3) Vrai : le thermostat, de température uniforme et constante, évolue de façon réversible ; $\Delta S_{\text{th}} = Q/T_0$.

Q-4) Faux : sur un cycle $\Delta S = 0$, mais $S_{\text{créée}} = -S_{\text{éch}} \geqslant 0$ peut être non nulle (cycle irréversible).

III Identités thermodynamiques

Identités thermodynamiques R D

Pour un système fermé de composition fixée, entre deux états d'équilibre infiniment voisins :

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

Démonstration. U, S et V étant des fonctions d'état, il suffit d'établir la relation sur un chemin **réversible** reliant les deux états. Sur un tel chemin, $\delta W = -P\,\mathrm{d}V$ et $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$; le premier principe donne $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$. Puis $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$. Ces relations entre fonctions d'état restent vraies pour une transformation quelconque. □

Remarque

Ces identités définissent la **température** et la **pression thermodynamiques** : $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ et $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$. On admet qu'elles coïncident avec la température cinétique et la pression mécanique du chapitre T1. On définit aussi, pour l'étude des équilibres (deuxième année), l'énergie libre $F = U - TS$ et l'enthalpie libre $G = H - TS$, de différentielles $\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V$ et $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$. Le théorème de Schwarz appliqué à ces quatre différentielles donne les **relations de Maxwell** (hors programme), par exemple $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

L'égalité $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ est toujours vraie, mais l'identification $\delta Q = T\mathrm{d}S$ et $\delta W = -P\mathrm{d}V$ terme à terme n'est valable que pour une transformation **réversible**.

IV Entropie de systèmes usuels

IV.1 Phase condensée indilatable et incompressible

Entropie d'une phase condensée R D

Pour une phase condensée de capacité thermique C constante :

$$\Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}$$

Démonstration. $\mathrm{d}V = 0$ et $\mathrm{d}U = C\,\mathrm{d}T$: l'identité thermodynamique donne $\mathrm{d}S = C\frac{\mathrm{d}T}{T}$, que l'on intègre. □

IV.2 Gaz parfait

Entropie d'un gaz parfait D

Pour n moles de gaz parfait de γ constant ($C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$, $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$) :

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_F}{T_I} + nR\ln\frac{V_F}{V_I} = C_P \ln\frac{T_F}{T_I} - nR\ln\frac{P_F}{P_I} = \frac{nR}{\gamma-1}\ln\frac{P_F V_F^\gamma}{P_I V_I^\gamma}.$$

Démonstration. $\mathrm{d}S = \dfrac{\mathrm{d}U}{T} + \dfrac{P}{T}\mathrm{d}V = C_V\dfrac{\mathrm{d}T}{T} + nR\dfrac{\mathrm{d}V}{V}$, qui s'intègre en la première forme. De même $\mathrm{d}S = \dfrac{\mathrm{d}H}{T} - \dfrac{V}{T}\mathrm{d}P = C_P\dfrac{\mathrm{d}T}{T} - nR\dfrac{\mathrm{d}P}{P}$. La troisième forme s'obtient avec $\dfrac{T_F}{T_I} = \dfrac{P_F V_F}{P_I V_I}$ et la relation de Mayer. □

> **Remarque**
>
> Ces expressions n'ont pas à être apprises par cœur : elles sont fournies par les énoncés ou se retrouvent en une ligne à partir de l'identité thermodynamique. On y retrouve que S croît avec T et avec V.

Loi de Laplace R

Pour une transformation **adiabatique réversible** (donc isentropique) d'un **gaz parfait** de γ constant :

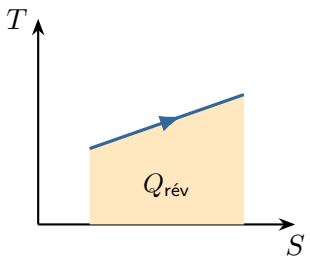
$$PV^\gamma = \text{cste} \qquad TV^{\gamma-1} = \text{cste} \qquad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{cste}$$

Les trois hypothèses (adiabatique, réversible, gaz parfait) sont indispensables.

Démonstration. $\Delta S = 0$ dans la troisième forme impose $PV^\gamma = \text{cste}$ (on retrouve le résultat établi au chapitre T3 par le premier principe). □

IV.3 Diagramme entropique et troisième principe

Dans le diagramme (S, T), une transformation réversible est représentée par une courbe sous laquelle l'aire vaut $Q_{\text{rév}} = \int T\,\mathrm{d}S$. Une isotherme y est un segment horizontal, une isentropique un segment vertical (voir le cycle de Carnot au chapitre T6).



Troisième principe (Nernst–Planck)

L'entropie de tout corps pur parfaitement cristallisé tend vers zéro lorsque sa température tend vers $0\,\mathrm{K}$. Ce principe fixe une origine des entropies et permet de tabuler des entropies molaires **absolues** (utilisées en thermochimie). Il est compatible avec la formule de Boltzmann : un cristal parfait au zéro absolu n'a qu'un micro-état, $\Omega = 1$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 — Calculs de variations d'entropie ✦✧✧✧✧

Q-1) Variation d'entropie d'une mole de gaz parfait dont le volume double à température constante ?

Q-2) Variation d'entropie de $1\,\mathrm{kg}$ d'eau chauffée de $20\,^\circ\mathrm{C}$ à $80\,^\circ\mathrm{C}$ ($c = 4{,}18\,\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$) ?

Q-3) Une mole d'air ($\gamma = 1{,}4$) passe de $(1\,\mathrm{bar}, 300\,\mathrm{K})$ à $(5\,\mathrm{bar}, 643\,\mathrm{K})$. Calculer ΔS. Cette transformation peut-elle être adiabatique ? adiabatique réversible ?

Correction

Q-1) $\Delta S = R\ln 2 = 5{,}76\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$.

Q-2) $\Delta S = mc\ln\dfrac{353}{293} = 778\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$.

Q-3) $\Delta S = C_{P,m}\ln\dfrac{643}{300} - R\ln 5 = 29{,}1\times 0{,}762 - 8{,}314\times 1{,}609 = 8{,}8\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$. Positive : la transformation peut être adiabatique (alors $S_{\text{créée}} = \Delta S > 0$, irréversible) mais pas adiabatique réversible.

V Bilans d'entropie

☞ Méthode — Mener un bilan d'entropie M

1. Définir le système fermé et ses états initial et final (le premier principe donne souvent l'état final).
2. Calculer ΔS par l'expression de la fonction d'état (ou en imaginant un chemin réversible fictif entre les mêmes états).
3. Calculer l'entropie échangée $S_{\text{éch}} = \sum Q_i/T_i$ avec les transferts thermiques **réels** et les températures des sources.
4. En déduire $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$, vérifier que $S_{\text{créée}} \geqslant 0$ et identifier la cause d'irréversibilité.

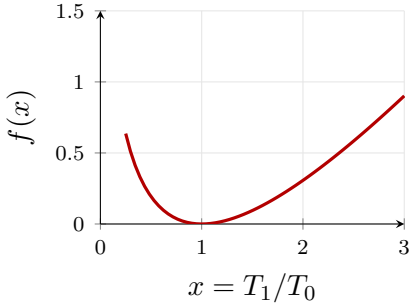
V.1 Thermalisation d'un solide au contact d'un thermostat

Un solide de capacité C, initialement à T_1, est plongé dans un thermostat à T_0 ; il atteint T_0.

- $\Delta S = C\ln\dfrac{T_0}{T_1}$; le solide reçoit $Q = C(T_0 - T_1)$, donc $S_{\text{éch}} = \dfrac{C(T_0-T_1)}{T_0}$.
- $S_{\text{créée}} = C\left[\dfrac{T_1}{T_0} - 1 - \ln\dfrac{T_1}{T_0}\right] = C\,f\left(\dfrac{T_1}{T_0}\right)$ avec $f(x) = x - 1 - \ln x$.

Irréversibilité du contact thermique R

$f(x) = x - 1 - \ln x \geqslant 0$, avec égalité si et seulement si $x = 1$ (concavité du logarithme : $\ln x \leqslant x - 1$). La mise en contact de deux corps de températures différentes crée toujours de l'entropie : elle est irréversible.



V.2 Détente de Joule–Gay-Lussac

Un gaz parfait passe de V à $2V$ dans une enceinte rigide et calorifugée : $T_F = T_I$ (chapitre T3). $\Delta S = nR\ln 2$, $S_{\text{éch}} = 0$ (adiabatique), donc $S_{\text{créée}} = nR\ln 2 > 0$. La cause d'irréversibilité est l'inhomogénéité de pression (de densité particulaire) lors de l'ouverture du robinet. Le calcul statistique donne le même résultat (voir II.2).

V.3 Détente de Joule–Thomson

Pour un gaz parfait, la détente isenthalpique de P_1 à $P_2 < P_1$ se fait à température constante (chapitre T3). Pour n moles traversant l'obstacle (système fermé, adiabatique) : $S_{\text{créée}} = \Delta S = -nR\ln\dfrac{P_2}{P_1} = nR\ln\dfrac{P_1}{P_2} > 0$. L'irréversibilité est due à la chute de pression brutale (frottements visqueux dans le poreux).

V.4 Effet Joule

Un résistor parcouru par un courant I pendant τ, maintenu à T_0 par l'air ambiant (régime permanent), a un état inchangé : $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$. Il reçoit le travail électrique $RI^2\tau$ et cède $Q = -RI^2\tau$ à l'air. Donc $S_{\text{créée}} = -S_{\text{éch}} = \dfrac{RI^2\tau}{T_0} > 0$: l'effet Joule est irréversible.

V.5 Énergie dégradée

Travail perdu

Pour un système en contact avec un seul thermostat à T_0, passant d'un état I à un état F, le travail reçu lors d'une transformation irréversible dépasse celui de la transformation réversible entre les mêmes états de

$$W_{\text{irr}} - W_{\text{rév}} = T_0\, S_{\text{créée}}$$

Démonstration. ΔU et ΔS sont les mêmes pour les deux chemins. Réversible : $Q_{\text{rév}} = T_0\Delta S$; irréversible : $Q_{\text{irr}} = T_0(\Delta S - S_{\text{créée}})$. Avec $W = \Delta U - Q$: $W_{\text{irr}} - W_{\text{rév}} = T_0 S_{\text{créée}}$. □

Chaque joule par kelvin créé représente T_0 joules d'énergie qui auraient pu être récupérés sous forme de travail et qui sont dissipés dans l'environnement : créer de l'entropie, c'est **dégrader** l'énergie.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 — Mélange de deux masses d'eau ✦✧✧✧✧

On mélange dans un calorimètre parfait $m = 1{,}0\,\text{kg}$ d'eau à $80\,^\circ\text{C}$ et $m = 1{,}0\,\text{kg}$ d'eau à $20\,^\circ\text{C}$.

Q-1) Déterminer la température finale.

Q-2) Calculer l'entropie créée et conclure.

Correction

Q-1) $\Delta H = 0$: $T_F = 50\,^\circ\text{C} = 323\,\text{K}$.

Q-2) Ensemble calorifugé : $S_{\text{éch}} = 0$ et $S_{\text{créée}} = \Delta S = mc\left[\ln\dfrac{323}{353} + \ln\dfrac{323}{293}\right] = 4180 \times (-0{,}0888 + 0{,}0975) = 36\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$: le mélange de deux eaux de températures différentes est irréversible.

EXERCICE 4 Contact thermique de deux solides

Deux solides de capacités thermiques C_1 et C_2, de températures initiales T_1 et T_2, sont mis en contact dans une enceinte calorifugée et rigide.

Q-1) Exprimer la température finale T_F.

Q-2) Dans le cas $C_1 = C_2 = C$, montrer que $S_{\text{créée}} = C \ln \dfrac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$ et justifier son signe.

Correction

Q-1) Système isolé : $\Delta U = C_1(T_F - T_1) + C_2(T_F - T_2) = 0$, d'où $T_F = \dfrac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}$ (barycentre des températures).

Q-2) $T_F = \frac{T_1+T_2}{2}$ et $S_{\text{créée}} = \Delta S = C \ln \dfrac{T_F}{T_1} + C \ln \dfrac{T_F}{T_2} = C \ln \dfrac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$. Or $(T_1+T_2)^2 - 4T_1T_2 = (T_1 - T_2)^2 \geqslant 0$: $S_{\text{créée}} \geqslant 0$, nulle seulement si $T_1 = T_2$.

EXERCICE 5 Compression monotherme brutale ou lente

$n = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$ de gaz parfait, dans un cylindre diatherme au contact de l'air ($T_0 = 293\,\text{K}$), passe de $P_1 = 1{,}0\,\text{bar}$ à $P_2 = 20\,\text{bar}$.

Q-1) Compression quasi-statique (isotherme réversible) : calculer W, Q, ΔS et $S_{\text{créée}}$.

Q-2) Compression brutale (on impose d'un coup $P_{\text{ext}} = P_2$) : calculer W', Q' et $S'_{\text{créée}}$.

Q-3) Vérifier que $W' = W + T_0 S'_{\text{créée}}$.

Correction

Q-1) $W = nRT_0 \ln 20 = 14{,}6\,\text{J}$, $Q = -W$, $\Delta S = -nR \ln 20 = -0{,}050\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, $S_{\text{éch}} = Q/T_0 = \Delta S$ donc $S_{\text{créée}} = 0$.

Q-2) $W' = -P_2(V_2 - V_1) = nRT_0\left(\dfrac{P_2}{P_1} - 1\right) = 19\,nRT_0 = 92{,}6\,\text{J}$; $Q' = -W'$; ΔS inchangé ; $S'_{\text{créée}} = \Delta S - \dfrac{Q'}{T_0} = nR(19 - \ln 20) = 0{,}266\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

Q-3) $W + T_0 S'_{\text{créée}} = 14{,}6 + 293 \times 0{,}266 = 92{,}6\,\text{J} = W'$: l'excès de travail fourni est entièrement dissipé.

VI Synthèse

★ À retenir

- Causes d'irréversibilité : frottements, effet Joule, inhomogénéités (T, P, concentration), réactions chimiques.
- Deuxième principe : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$, $S_{\text{éch}} = \sum Q_i/T_i$, $S_{\text{créée}} \geqslant 0$ (nulle si et seulement si réversible).
- Système isolé : $\Delta S \geqslant 0$; adiabatique réversible : isentropique.
- Boltzmann : $S = k_B \ln \Omega$; l'irréversibilité est statistique.
- Identités : $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$, $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$.

- Phase condensée : $\Delta S = C\ln(T_F/T_I)$; gaz parfait : $\Delta S = C_V \ln\frac{T_F}{T_I} + nR\ln\frac{V_F}{V_I}$; Laplace $PV^\gamma =$ cste.
- Bilan : ΔS par la fonction d'état, $S_{\text{éch}}$ par les échanges réels, $S_{\text{créée}}$ par différence.
- Thermalisation : $S_{\text{créée}} = C\,(x - 1 - \ln x) \geqslant 0$; JGL : $S_{\text{créée}} = nR\ln(V_F/V_I)$; Joule : $S_{\text{créée}} = RI^2\tau/T_0$; travail perdu $T_0 S_{\text{créée}}$.
- Clausius : la chaleur va spontanément du chaud vers le froid ; Kelvin : pas de moteur monotherme.

VII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 6 Thermalisation progressive

★★★☆☆

Un solide de capacité C, initialement à T_0, doit être porté à $T_N > T_0$. On le met successivement en contact avec N thermostats de températures $T_k = T_0\,a^k$ $(k = 1, \ldots, N)$, avec $a = (T_N/T_0)^{1/N}$.

Q-1) Exprimer l'entropie créée lors de l'étape k, puis l'entropie créée totale.

Q-2) Montrer que $S_{\text{créée}} \to 0$ quand $N \to \infty$. Interpréter.

Correction

Q-1) Étape k : $T_{k-1}/T_k = 1/a$, donc $S^{(k)}_{\text{créée}} = C\left(\frac{1}{a} - 1 + \ln a\right)$, identique à chaque étape. $S_{\text{créée}} = NC\left(\frac{1}{a} - 1 + \ln a\right)$.

Q-2) Avec $\ln a = \epsilon = \frac{1}{N}\ln\frac{T_N}{T_0} \to 0$: $\frac{1}{a} - 1 + \ln a = \mathrm{e}^{-\epsilon} - 1 + \epsilon \simeq \frac{\epsilon^2}{2}$, donc $S_{\text{créée}} \simeq \frac{NC\epsilon^2}{2} = \frac{C}{2N}\ln^2\frac{T_N}{T_0} \to 0$. Un chauffage infiniment progressif, où l'écart de température à chaque contact tend vers zéro, tend vers une transformation réversible.

EXERCICE 7 Contact de deux solides et machine de Carnot

★★☆☆☆

Deux blocs de cuivre identiques (capacité $C = 400\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ chacun), à $T_1 = 400\,\mathrm{K}$ et $T_2 = 300\,\mathrm{K}$, sont mis en contact dans une enceinte calorifugée.

Q-1) Déterminer la température finale et l'entropie créée.

Q-2) On utilise maintenant les deux blocs comme sources d'un moteur réversible fonctionnant jusqu'à égalisation des températures. Montrer que la température finale vaut $\sqrt{T_1T_2}$ et calculer le travail récupéré.

Correction

Q-1) $T_F = 350\,\mathrm{K}$; $S_{\text{créée}} = C\ln\frac{T_F^2}{T_1T_2} = 400\ln\frac{122\,500}{120\,000} = 8{,}25\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$.

Q-2) Le moteur (fluide décrivant des cycles) et les blocs forment un système isolé évoluant réversiblement : $\Delta S_{\text{blocs}} = C\ln\frac{T_F'^2}{T_1T_2} = 0$, d'où $T_F' = \sqrt{T_1T_2} = 346{,}4\,\mathrm{K}$. Premier principe : $W_{\text{récupéré}} = C(T_1 + T_2 - 2T_F') = 2{,}87\,\mathrm{kJ}$, de l'ordre de $T_F S_{\text{créée}}$: c'est le travail perdu lors du contact direct.

EXERCICE 8 Entropie de mélange

Deux compartiments de même volume V, à la même température et à la même pression, contiennent l'un n moles de diazote, l'autre n moles de dioxygène. On retire la cloison.

Q-1) Calculer l'entropie créée, chaque gaz occupant finalement le volume $2V$ (loi de Dalton).

Q-2) Que donne ce raisonnement si les deux compartiments contiennent le même gaz ? Commenter.

Correction

Q-1) Chaque gaz subit une détente de Joule–Gay-Lussac de V à $2V$; l'ensemble est isolé : $S_{\text{créée}} = 2nR\ln 2$.

Q-2) Avec le même gaz, l'état final est macroscopiquement identique à l'état initial (molécules indiscernables) : $\Delta S = 0$. Le calcul précédent ne vaut que pour des gaz discernables (« paradoxe de Gibbs »).

EXERCICE 9 Compression adiabatique irréversible

Une mole d'air ($\gamma = 1{,}4$) est comprimée adiabatiquement de $(P_0, T_0 = 300\,\text{K})$ jusqu'à $P_1 = 5P_0$, (a) de façon réversible ; (b) brutalement ($P_{\text{ext}} = P_1$ constante).

Q-1) Calculer les températures finales T_a et T_b.

Q-2) Calculer l'entropie créée dans le cas (b). Pourquoi $T_b > T_a$?

Correction

Q-1) (a) $T_a = T_0\,5^{(\gamma-1)/\gamma} = 475\,\text{K}$. (b) $\Delta U = W$: $\dfrac{R}{\gamma-1}(T_b - T_0) = -P_1\left(\dfrac{RT_b}{P_1} - \dfrac{RT_0}{P_0}\right)$, d'où $T_b = T_0\dfrac{1+5(\gamma-1)}{\gamma} = 643\,\text{K}$.

Q-2) $S_{\text{créée}} = \Delta S = C_{P,m}\ln\dfrac{T_b}{T_0} - R\ln 5 = 8{,}8\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. Le travail reçu est plus grand qu'en réversible ; l'excès est dissipé et élève davantage la température.

VIII Classiques des concours

EXERCICE 10 Compression en N étapes

Une mole de gaz parfait, dans un cylindre diatherme en contact avec un thermostat à T_0, passe de P_0 à $P_1 = 2P_0$.

Q-1) Compression brutale (monobare à P_1) : calculer W, Q, ΔS, $S_{\text{éch}}$ puis $S_{\text{créée}}$ en fonction de R et T_0.

Q-2) Compression en N étapes : la pression extérieure passe successivement par $P_k = P_0 + k\,\Delta P$ ($N\Delta P = P_0$), l'équilibre thermique étant atteint à chaque étape. Montrer que $S_{\text{créée}} = R\displaystyle\sum_{k=1}^{N}\left[\frac{P_k}{P_{k-1}} - 1 - \ln\frac{P_k}{P_{k-1}}\right]$.

Q-3) Montrer que $S_{\text{créée}} \to 0$ quand $N \to \infty$. Interpréter.

Correction

Q-1) $W = -P_1(V_1 - V_0) = RT_0\left(\dfrac{P_1}{P_0} - 1\right) = RT_0$; $\Delta U = 0$ donc $Q = -RT_0$; $\Delta S = -R\ln 2$; $S_{\text{éch}} = Q/T_0 = -R$; $S_{\text{créée}} = R(1 - \ln 2) = 0{,}31R > 0$.

Q-2) Étape k (monobare à P_k, isotherme entre états d'équilibre) : $Q_k = -RT_0\left(\dfrac{P_k}{P_{k-1}} - 1\right)$ et $\Delta S_k = -R\ln\dfrac{P_k}{P_{k-1}}$; $S^{(k)}_{\text{créée}} = \Delta S_k - Q_k/T_0$, d'où la somme.

Q-3) Avec $x_k = \dfrac{P_k}{P_{k-1}} - 1 = \dfrac{\Delta P}{P_{k-1}} \leqslant \dfrac{1}{N}$: $x_k - \ln(1 + x_k) \simeq \dfrac{x_k^2}{2}$, d'où $S_{\text{créée}} \lesssim \dfrac{R}{2}N \cdot \dfrac{1}{N^2} \to 0$. La transformation infiniment lente tend vers la transformation réversible.

EXERCICE 11 Un cycle au contact d'un seul thermostat

★★★✧✧

Une mole de gaz parfait ($\gamma = 1{,}4$) décrit le cycle suivant, en n'échangeant de chaleur qu'avec un thermostat à T_0 : (1) détente monobare sous $P_{\text{ext}} = P_B$, de l'état $A(P_A = 2P_B, V_A, T_0)$ à l'état $B(P_B, V_B = 2V_A, T_0)$; (2) compression isobare quasi-statique à P_B jusqu'à l'état $C(P_B, V_C, T_C)$; (3) compression adiabatique réversible de C à A.

Q-1) Exprimer T_C et V_C. Représenter le cycle dans le diagramme de Watt.

Q-2) Calculer l'entropie créée lors de l'étape (1) et vérifier qu'elle est positive.

Q-3) Calculer l'entropie créée lors de l'étape (2). Conclure sur la possibilité de ce cycle.

Correction

Q-1) Sur l'adiabatique réversible : $T_C = T_0(P_B/P_A)^{(\gamma-1)/\gamma} = T_0\,2^{-(\gamma-1)/\gamma} = 0{,}820\,T_0$ et $V_C = V_A\,2^{1/\gamma} = 1{,}64\,V_A$. Le cycle $A \to B$ (vers la droite, la pression chute), $B \to C$ (segment horizontal vers la gauche), $C \to A$ (adiabatique raide) est parcouru dans le sens trigonométrique.

Q-2) $\Delta U_1 = 0$, $W_1 = -P_B(V_B - V_A) = -\dfrac{RT_0}{2}$ donc $Q_1 = \dfrac{RT_0}{2}$; $\Delta S_1 = R\ln 2$; $S^{(1)}_{\text{créée}} = R\ln 2 - \dfrac{R}{2} = 0{,}19\,R > 0$: étape irréversible mais possible.

Q-3) $Q_2 = C_P(T_C - T_0) < 0$, $\Delta S_2 = C_P \ln\dfrac{T_C}{T_0}$, donc avec $x = T_C/T_0$: $S^{(2)}_{\text{créée}} = C_P\,[\ln x - x + 1] = -C_P\,f(x) < 0$ puisque $x \neq 1$. C'est impossible : le gaz, plus froid que le thermostat, ne peut pas lui céder de la chaleur (énoncé de Clausius). Pour refroidir le gaz au-dessous de T_0, il faudrait une seconde source plus froide : on obtient alors une machine ditherme (chapitre T6).

EXERCICE 12 Ouvrir son réfrigérateur pour rafraîchir la cuisine ? (problème ouvert)

★★✧✧✧

Par une journée de canicule, un enfant propose de laisser la porte du réfrigérateur ouverte pour rafraîchir la cuisine. Discuter cette idée à l'aide des deux principes, en considérant le système {cuisine + réfrigérateur} fermé (portes et fenêtres closes).

Correction

Le réfrigérateur reçoit le travail électrique $W > 0$ par cycle, prend $Q_f > 0$ à l'intérieur (ici la cuisine elle-même, puisque la porte est ouverte) et rejette $-Q_c = W + Q_f$ au condenseur situé dans la cuisine. Pour le système {cuisine + réfrigérateur}, isolé thermiquement, le premier principe donne $\Delta U = W > 0$: la cuisine **se réchauffe** ! L'idée ne fonctionne que si l'on rejette la chaleur à l'extérieur, ce que fait un climatiseur.