LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

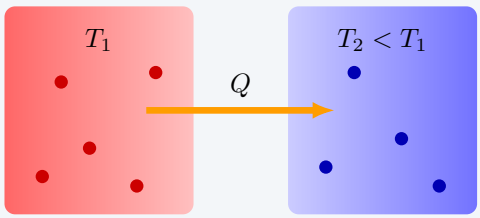
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Le premier principe ne dit rien du **sens** des évolutions : le deuxième introduit une fonction d'état extensive, l'**entropie** S, dont la variation se décompose en une entropie **échangée** (due aux seuls transferts thermiques) et une entropie **créée**, positive pour une transformation irréversible et nulle pour une transformation réversible. On calcule ΔS avec la fonction d'état (identités thermodynamiques), $S_{\text{éch}}$ avec les échanges réels, et l'on obtient $S_{\text{créée}}$ par différence. Créer de l'entropie, c'est dégrader de l'énergie.

I Irréversibilité et énoncé du deuxième principe

Définition — Causes d'irréversibilité R

Les évolutions naturelles ont un sens privilégié (le film à l'envers paraît absurde). Causes : **frottements** (solides, visqueux), **effet Joule**, **inhomogénéités** de température, de pression ou de concentration (transfert thermique, détente brutale, diffusion), **réactions chimiques**.

Deuxième principe R

Pour tout système **fermé**, il existe une fonction d'état extensive, l'**entropie** S ($\mathrm{J\cdot K^{-1}}$), telle que

$$\Delta S = S_F - S_I = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} \qquad S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \qquad S_{\text{créée}} \geqslant 0$$

- $S_{\text{éch}}$: entropie **échangée** ; Q_i reçu de la source i, T_i température de la **frontière** (du thermostat). Le travail n'échange pas d'entropie.
- $S_{\text{créée}}$: entropie **créée** ; $S_{\text{créée}} > 0$ si irréversible, $S_{\text{créée}} = 0$ si réversible.
- Forme infinitésimale : $\mathrm{d}S = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$, $\delta S_{\text{éch}} = \dfrac{\delta Q}{T_{\text{front}}}$; réversible : $T_{\text{front}} = T$ et $\delta Q_{\text{rév}} = T\,\mathrm{d}S$.

★ À retenir

Système isolé	$S_{\text{éch}} = 0$: $\Delta S = S_{\text{créée}} \geqslant 0$; l'entropie ne peut que croître, l'équilibre correspond au maximum de S.
Adiabatique réversible	$S_{\text{éch}} = S_{\text{créée}} = 0$: $\Delta S = 0$, transformation **isentropique**.
Boltzmann (admise)	$S = k_B \ln \Omega$, Ω nombre de micro-états compatibles avec le macro-état : S mesure le manque d'information (« désordre ») ; l'irréversibilité est statistique.
Clausius	un transfert thermique ne passe pas spontanément d'un corps froid vers un corps chaud.
Kelvin	il n'existe pas de moteur cyclique monotherme (voir T6).

II Identités thermodynamiques

Identités thermodynamiques R D

Système fermé de composition fixée, entre deux états d'équilibre voisins :

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

Preuve : relation entre fonctions d'état, établie sur un chemin réversible ($\delta Q = T\mathrm{d}S$, $\delta W = -P\mathrm{d}V$), puis valable pour toute transformation. Température et pression **thermodynamiques** :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

Remarque

Enthalpie libre (énergie de Gibbs) : $G = H - TS$, $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$, d'où $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ et $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ (outil de la thermochimie).

III Entropie de quelques systèmes

★ À retenir

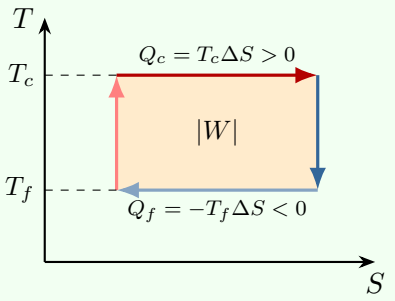
Système	Variation d'entropie
Gaz parfait	$\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_F}{T_I} + nR\ln\frac{V_F}{V_I} = nC_{P,m}\ln\frac{T_F}{T_I} - nR\ln\frac{P_F}{P_I} = \frac{nR}{\gamma-1}\ln\frac{P_F V_F^\gamma}{P_I V_I^\gamma}$
Phase condensée	$\mathrm{d}S = C\frac{\mathrm{d}T}{T} \qquad \Delta S = C\ln\frac{T_F}{T_I}$
Thermostat à T_0	$\Delta S_{\text{th}} = \frac{Q_{\text{th}}}{T_0}$ (aucune entropie créée en son sein)
Changement d'état à T	$\Delta S = \frac{m\,\Delta h_{1\to2}}{T} = \frac{m\,L_{1\to2}}{T}$ (voir T5)

Gaz parfait : $\mathrm{d}S = nC_{V,m}\frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}V}{V}$; isentropique ($\Delta S = 0$) $\Rightarrow PV^\gamma =$ cste : on retrouve la **loi de Laplace**.

Diagramme entropique (S,T) et troisième principe R

Pour une transformation réversible, $Q = \int_I^F T\,\mathrm{d}S$ est l'**aire sous la courbe**. Isotherme : segment horizontal ; adiabatique réversible : segment vertical ; le cycle de Carnot est un **rectangle** et $|W_{\text{cycle}}| = |Q_{\text{cycle}}|$ est l'aire du cycle (sens horaire : moteur).

Troisième principe (Nernst) : l'entropie d'un corps pur parfaitement cristallisé tend vers 0 quand $T \to 0\,\mathrm{K}$ ($\Omega = 1$) : il fixe une origine des entropies (entropies molaires absolues tabulées).

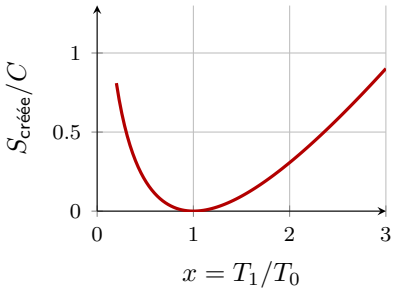


IV Bilans d'entropie

☞ Méthode — Mener un bilan d'entropie M

1. Définir le système fermé, ses états I et F (premier principe pour trouver l'état final).
2. Calculer ΔS par la fonction d'état (ou sur un chemin **réversible fictif** reliant I et F) : $\Delta S_{I\to F,\text{irr}} = \Delta S_{I\to F,\text{rév}}$.
3. Calculer $S_{\text{éch}} = \sum Q_i/T_i$ avec les transferts thermiques **réels** et les températures des sources.
4. En déduire $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$, vérifier $S_{\text{créée}} \geqslant 0$ et identifier la cause d'irréversibilité.

Transformation	$S_{\text{créée}}$
Solide C (T_1) au contact d'un thermostat T_0	$C\,(x - 1 - \ln x)\,,\ x = \dfrac{T_1}{T_0}$
Deux solides en enceinte calorifugée	$C_1 \ln \dfrac{T_F}{T_1} + C_2 \ln \dfrac{T_F}{T_2},\ T_F = \dfrac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}$
Joule–Gay-Lussac (GP)	$nR \ln \dfrac{V_F}{V_I} \quad (S_{\text{éch}} = 0)$
Joule–Thomson (GP)	$nR \ln \dfrac{P_1}{P_2}$
Effet Joule (résistor à T_0)	$\dfrac{RI^2\tau}{T_0} \quad (\Delta S = 0)$



$S_{\text{créée}} = 0$ seulement si $T_1 = T_0$.

Énergie dégradée R

Système en contact avec un seul thermostat T_0, entre deux mêmes états : $W_{\text{irr}} - W_{\text{rév}} = T_0\,S_{\text{créée}}$. Chaque $\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ créé représente T_0 joules de travail perdus : minimiser $S_{\text{créée}}$ est l'objectif de l'ingénieur.

Ordres de grandeur

$k_B = 1{,}38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$; détente de Joule–Gay-Lussac d'une mole de V à $2V$: $S_{\text{créée}} = R\ln 2 \approx 5{,}8\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$; 1 kg d'eau de 20 °C plongé dans un thermostat à 80 °C : $\Delta S \approx 780\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$, $S_{\text{éch}} \approx 710\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$, $S_{\text{créée}} \approx 68\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$, soit $T_0 S_{\text{créée}} \approx 24\,\mathrm{kJ}$ d'énergie dégradée.

V Méthodes et pièges

☞ Méthode — Identifier réversibilité et isentropie M

- Réversible $\Leftrightarrow S_{\text{créée}} = 0$; isentropique $\Leftrightarrow \Delta S = 0$; adiabatique $\Leftrightarrow S_{\text{éch}} = 0$. Adiabatique réversible $\Rightarrow$ isentropique (réciproque fausse en général).
- Contact avec un thermostat : écrire $S_{\text{éch}} = Q/T_0$ avec Q reçu par le système, calculé par le premier principe ($Q = \Delta U - W$).
- Évolution d'un système isolé : $\Delta S \geqslant 0$ donne directement le sens possible.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Dans $S_{\text{éch}}$, la température est celle de la **source** (frontière), pas celle du système (souvent non définie).
- L'entropie d'un système **peut diminuer** (s'il cède de la chaleur) : c'est $S_{\text{créée}}$ qui est toujours positive ou nulle.
- $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ est toujours vraie, mais $\delta Q = T\mathrm{d}S$ et $\delta W = -P\mathrm{d}V$ ne le sont que pour une transformation réversible.
- $\ln(T_F/T_I)$ avec T en **kelvins** ; un $S_{\text{créée}} < 0$ signale une erreur de calcul.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais citer les causes d'irréversibilité d'une transformation.
- ☐ Je sais énoncer le deuxième principe et définir $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$.
- ☐ J'interprète qualitativement l'entropie avec $S = k_B \ln \Omega$.
- ☐ Je sais établir et utiliser les identités thermodynamiques.
- ☐ Je sais calculer ΔS pour un gaz parfait et une phase condensée ; retrouver Laplace.
- ☐ Je sais mener un bilan d'entropie (thermalisation, détentes, effet Joule).
- ☐ J'exploite le diagramme (S, T) et je connais le troisième principe.