

## Principes de la thermodynamique [https://fr.wikipedia.org/wiki/Entropie\\_\(thermodynamique\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Entropie_(thermodynamique))

Le premier principe de la thermodynamique est un **principe de conservation** : il impose qu'une transformation thermodynamique doit se faire de telle sorte que la variation d'énergie du système thermodynamique soit égale à celle échangée avec le milieu extérieur, le bilan énergétique étant nul.

### Premier principe de la thermodynamique : $\Delta U_{\text{int}} + \Delta U_{\text{ext}} = 0$

avec  $\Delta U_{\text{int}}$ , la variation de l'énergie interne du système et  $\Delta U_{\text{ext}}$  la variation de l'énergie interne du milieu extérieur au système.

Cependant, ce principe n'impose aucune contrainte sur le **sens** de l'échange énergétique entre le système et le milieu extérieur. Pourtant, l'expérience montre que cette évolution se fait toujours **spontanément, selon un sens précis**. Par exemple :

- lorsque deux corps initialement à températures différentes sont mis en contact thermique, le transfert thermique spontané se fait toujours du corps chaud (celui de plus haute température) vers le corps froid (celui de plus basse température), et jamais l'inverse (on n'a jamais vu la température du corps chaud augmenter et celle du corps froid diminuer) ; l'état d'équilibre atteint se caractérisera par une température finale commune aux deux corps comprise entre celle du corps froid, qui s'est donc réchauffé, et celle du corps chaud qui s'est refroidi ;
- sous la pression atmosphérique, à température supérieure à 0 °C, la glace fond (elle prend de la chaleur à l'air ambiant) ;
- si on relâche la pression sur l'embout d'un ballon de baudruche gonflé, le ballon se vide de son air.

Rien dans le premier principe n'empêche pourtant que le corps froid se refroidisse et que le corps chaud se réchauffe, que l'eau liquide puisse geler au-dessus de zéro degré Celsius, ou que le ballon se regonfle, mais ces transformations nous sembleraient choquantes car nous sommes habitués à ce qu'elles ne se déroulent spontanément que dans un seul sens. Ce sens est précisé par le second principe de la thermodynamique qui est un **principe d'évolution** : il introduit la notion d'**irréversibilité des phénomènes physiques**. Cette irréversibilité est formalisée par la **fonction entropie S**, fonction d'état extensive **non conservative**. En effet, toute transformation réelle d'un système doit s'effectuer dans le sens d'un bilan entropique global sur le système et son milieu extérieur positif, autrement dit d'une **création d'entropie**.

### Deuxième principe de la thermodynamique : $S_{\text{crée}} = \Delta S_{\text{int}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$

avec :  $S_{\text{crée}}$ , l'entropie créée ;  $\Delta S_{\text{int}}$ , la variation d'entropie du système ;  $\Delta S_{\text{ext}}$ , la variation d'entropie du milieu extérieur au système. [...]

Selon ce principe, l'entropie d'un système isolé (qui n'échange ni matière ni énergie sous quelque forme que ce soit avec l'extérieur) ne peut pas diminuer. Elle augmente lors d'une transformation irréversible, ou reste constante si la transformation est réversible :  $S_{\text{crée}} = \Delta S_{\text{int}} \geq 0$  pour un système isolé.

La diminution d'entropie d'un système *non isolé* est possible si l'augmentation de l'entropie du milieu extérieur fait plus que compenser la diminution d'entropie de ce système. Autrement dit, si  $\Delta S_{\text{int}} < 0$  pour un système non isolé alors  $\Delta S_{\text{ext}} > |\Delta S_{\text{int}}|$ , la valeur absolue de  $\Delta S_{\text{int}}$ . Le bilan entropique reste ainsi conforme au deuxième principe.

[...] les transformations réelles (ou transformations naturelles) sont **irréversibles** à cause de **phénomènes dissipatifs**. En toute rigueur, le rebond d'une balle de caoutchouc est accompagné de frottements lors du choc au sol et de frottements lors du déplacement dans l'air, aussi faibles soient-ils ; ces frottements dissipent de l'énergie et, après plusieurs rebonds, la balle finit par s'arrêter. Le film à l'envers serait choquant puisque la balle rebondirait de plus en plus haut. De même dans le cas d'un œuf s'écrasant sur le sol, le film projeté à l'envers montrerait l'œuf brisé se reconstituer puis monter en l'air. On trouve dans cette irréversibilité une manifestation de la flèche du temps. Un système irréversible ne peut jamais spontanément revenir en arrière. L'énergie perdue par le système sous forme de chaleur contribue à l'augmentation du désordre global mesuré par l'entropie. Une transformation irréversible se traduit par l'inégalité : pour une transformation irréversible  $S_{\text{crée}} = \Delta S_{\text{int}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$