

## 2. Le Second Principe :

### 2.1 Introduction qualitative, formule de Boltzmann :

Un principe est un constat qui rend compte de ce que l'on a toujours et partout observé.

L'énoncé de ce principe sera basé sur l'introduction d'une nouvelle fonction d'état, nommée entropie, dont on montre qu'elle peut s'exprimer selon la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega$$

Dans cette expression,  $k_B$  est le nombre de Boltzmann :  $k_B = R / N_A = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

Le **nombre de complexion**  $\Omega$  représente le nombre de façon que l'on a de distribuer les particules constituant le système dans l'espace, et de répartir l'énergie de ce système sur ces diverses particules, pour obtenir un système macroscopiquement identique, c'est à dire ayant des variables d'état (P, V, T...) de valeurs données.

En ce sens, l'entropie S constituera une mesure du **désordre du système** : un état plus désordonné est plus complexe.

Pour reprendre l'exemple de la détente de Joule Gay-Lussac, une situation où le gaz est réparti dans les deux compartiments a plus de façon d'être réalisée que si toutes les molécules sont dans un seul compartiment. La situation finale est donc de plus grande entropie.

Une évolution spontanée se fera toujours de façon irréversible. On constate qu'une telle évolution ira toujours dans le sens d'une augmentation globale de l'entropie de l'ensemble {système + extérieur}, c'est à dire d'une augmentation du désordre, de la complexité, de l'univers.

En particulier, dans le cas de systèmes isolés, n'interagissant pas avec l'extérieur, la règle est une évolution selon une augmentation d'entropie.

Ainsi, la détente de Joule Gay-Lussac s'opère dans le sens d'une répartition des molécules.

Au même titre, nous savons tous qu'un mélange d'eau chaude et d'eau froide conduira à de l'eau tiède. Là encore, on observe une dissémination de l'énergie dans le système isolé {eau chaude + eau froide}.

Le second principe peut donc s'énoncer selon les termes suivants :

Il existe pour tout système fermé une fonction d'état S, entropie, définie par la formule de Boltzmann :  $S = k_B \ln \Omega$ , où  $\Omega$  est le nombre d'états microscopiques susceptibles de réaliser l'état macroscopique observé pour le système. S est une grandeur extensive, additive, non conservative.

Dans le cas d'un système **isolé**, S ne peut que croître : elle **augmentera** dans une transformation **irréversible** et restera **invariante** pour une transformation **réversible**.

### 2.3. Enoncé classique du second principe :

Cet énoncé ne définit pas l'entropie de façon absolue, mais détermine les variations d'entropie, ce qui est suffisant pour régler les conditions d'évolution des systèmes.

Cet énoncé peut se traduire sous forme intégrale, pour une transformation entre un état initial EI et un état final EF :

Pour tout système fermé, il existe une **fonction d'état**  $S$ , l'entropie, **extensive** et **additive, non conservative**. Pour une transformation élémentaire, la variation d'entropie  $\Delta S$  est donnée par la relation :

$$\Delta S = S_e + S_c = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_e}{T_{ext}^*} + S_c$$

◆  $S_e$  est l'entropie échangée avec l'extérieur par le système.

où  $\delta Q_e$  est le transfert thermique reçu par le système de la part de l'extérieur, et  $T_{ext}^*$  est la **température thermodynamique** à l'interface entre le système et l'extérieur. On peut identifier cette température thermodynamique avec la température absolue  $T_{ext}$ , définie à partir de l'échelle des gaz parfaits.

le terme d'échange d'entropie :

$$S_e = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q_e}{T_{ext}}$$

s'exprime pour le cas d'un échange thermique avec une source de chaleur de température  $T_s$  invariante durant l'échange par :

$$S_e = \frac{Q_e}{T_s}$$

◆  $S_c$  est l'entropie créée dans la transformation.

Lors d'une transformation réversible,  $S_c = 0$ ,  
tandis que pour une transformation irréversible  $S_c > 0$ .