

## CHAPITRE IV. DEUXIEME PRINCIPE - ENTROPIE

### 1. LE DEUXIEME PRINCIPE

#### 1.1 Nécessité d'un deuxième principe « Insuffisance du 1<sup>ère</sup> principe de la thermodynamique »

Le **premier principe** qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le **bilan d'énergie** des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique **ne permet pas de prévoir le sens d'évolution** des systèmes.

exp: sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles , ou le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid.

Le premier principe par son bilan **n'exclut pas** le transfert de la chaleur du froid vers le chaud (ce qui est impossible) et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

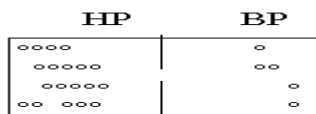
Il faut donc introduire **un deuxième principe** dit aussi **principe d'évolution**, déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite **entropie S** qui décrit le comportement des systèmes par la **maximalisation** de leur entropie:

- l'entropie S d'un système **croît** si le système tend vers son équilibre :d'où  $\Delta S > 0$  ;
- l'entropie S est **maximun** si le système est à l'équilibre.

#### 1.2 Transformations Irréversibles

Certaines transformations naturelles sont irréversibles: elles n'évoluent que dans un seul sens.

**exp.1: la détente d'un gaz**, caractérisée par:



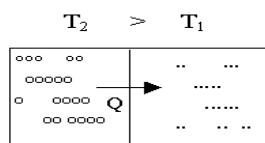
- l'écoulement brusque du gaz d'une Haute Pression -> Base Pression
- la détente est spontanée et irréversible

Fig. 1.1: Détente irréversible d'un gaz

On remarque que:

- l'état initial 1 (les deux gaz séparés par un cloison) est relativement **ordonné**, car presque toutes les molécules sont concentrées du côté HP: cet état est hautement instable.
- dans l'état final 2, en perçant un trou dans la cloison, un grand nombre de molécules passent du côté BP jusqu'à l'état d'équilibre caractérisé par une répartition homogène des molécules des deux côtés. Cet état final 2 est plus **désordonné** (mélange homogène) et surtout il est **stable**.

**exp.2: le transfert spontané de la chaleur**, caractérisé par:



- l'écoulement de la chaleur des Haute Température -> Basse Température
- ce transfert est spontané et irréversible

Fig. 1.2: Transfert de chaleur

- dans l'état initial 1(cloison en place), les molécules les plus agitées (°) sont situées du côté gauche et les molécules moins agitées (.) du côté droit: ceci correspond à un certain ordre où les molécules (°) sont séparées des molécules (.): c'est un état hors-équilibre.
- dans l'état final 2 (cloison enlevée), les molécules plus chaudes (°) diffusent vers la gauche et communiquent par chocs une partie de leur énergie aux molécules plus froides (.), pour atteindre finalement un état d'équilibre où les deux régions sont à la même température.

Dans cet état final d'équilibre, les molécules ont en moyenne même énergie cinétique et le système est caractérisé par un **plus grand désordre**.

**exp3: une roue de voiture** en mouvement est freiné progressivement jusqu'à son arrêt, avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante.



- jamais, on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en absorbant la chaleur dégagée par le freinage et remonter la pente

Fig. 1.3: Freinage d'une roue

\* Ces **processus naturels** sont **irréversibles** et respectent le premier principe (énergie conservée), comme d'ailleurs les processus inverses qui sont impossibles. Le premier principe n'exclut donc pas ces transformations inverses : mais, il n'explique pas leur sens privilégié et leur irréversibilité.

On a vu dans les deux exemples précédents que les **sytèmes évoluent** vers un **plus grand désordre** pour atteindre un état final stable ou état d'équilibre :=> les **transformations irréversibles** sont **spontanées** et **elles satisfont à la règle d'augmentation de l'entropie** des systèmes, qui prend sa valeur maximale à l'équilibre.

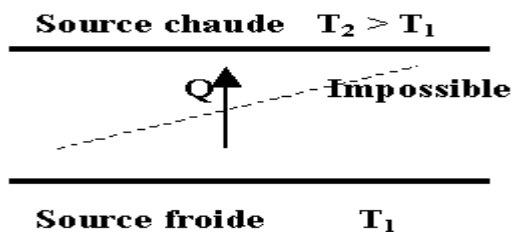
\* Le **premier principe** considère toutes les transformations comme également possibles: il ne tient pas compte du caractère irréversible d'une transformation et ne se prononce pas sur la **notion d'irréversibilité** des transformations spontanées. Il **exclut le mouvement perpétuel de premier espèce** c.à.d qu'on ne peut indéfiniment fournir de l'énergie sous une certaine forme sans en consommer ailleurs sous une autre forme.

\* Le **deuxième principe** va définir le **sens privilégié** suivant lequel les transformations peuvent se dérouler et préciser les conditions d'équilibre du système. C'est un postulat basé sur **des observations expérimentales**.

### 1.3 Postulats d'irréversibilité

La thermodynamique classique ne cherche pas à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais **elle postule** simplement **l'irréversibilité** de ces transformations observées expérimentalement.

● **Enoncé de Clausius** (dédit de l'exemple 1)

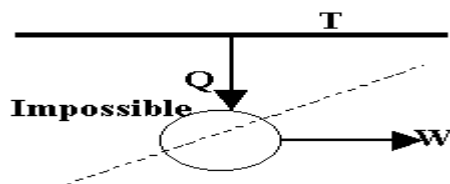


**Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide (BT) vers une source chaude (HT)**

Fig. 1.4: Processus de transfert de chaleur impossible

\* **Si l'interdiction de Clausius** n'existait pas, on pourrait alors extraire p.ex sans dépense d'énergie l'énergie calorifique des océans, des fleuves ou de l'air pour faire bouillir de l'eau et ainsi faire fonctionner gratuitement des turbines à vapeur pour disposer d'énergie mécanique et électrique gratuite !!!

● **Enoncé de Kelvin** (dédit de l'exemple 2)



**Il est impossible de prélever une quantité de chaleur Q d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail**

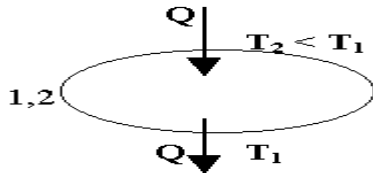
Fig.1.5: Production de travail impossible

\* **Sans cette impossibilité**, on pourrait construire un moteur qui pomperait de la chaleur d'une source (océan) et de la transformer complètement en travail pour faire avancer un navire !!!

### 1.4 Enoncé mathématique du deuxième principe

Compte tenu des deux postulats de Clausius et de Kelvin, **imaginons un cycle** de transformations au cours duquel :

- une machine prélève de la chaleur  $Q$  à source à la température  $T_2 < T_1$  et la cède intégralement à une source à la température  $T_1$
- comme  $T_2 < T_1$ , ce transfert de chaleur est **impossible** d'après l'énoncé de Clausius et ce cycle est donc irréalisable dans la pratique



- le bilan d'énergie de cette machine s'écrit:  
 $\sum dQ/T = Q/T_2 - Q/T_1 > 0$  car  $T_1 > T_2$

Fig. 1.6 : Cycle imaginaire d'une machine fictive

=> Etant donné que le **processus précédent est impossible** (selon Clausius), on en déduit que pour un **cycle réel** d'une machine, il faut donc que :

$$\sum \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1.1)$$

- le **signe égal (=)** valant pour **un cycle réversible**
- l'**inégalité (<)** valant pour **un cycle irréversible**

La relation 1) est l'**énoncé mathématique** du deuxième principe déduit des postulats d'irréversibilité.

### 1.5 Notion d'entropie S

#### ● Transformations réversibles

On s'aperçoit que, lors d'une transformation cyclique réversible réalisée avec deux sources de chaleur ( $T_2=Cste$  et  $T_1=Cste$ ) une quantité reste constante, intégralement transférée de la source chaude vers la source froide. Cette quantité qui reste constante est le rapport  $Q_2/T_2$  ou  $Q_1/T_1$ . Comme toute constante en physique, on lui donne un nom : **Entropie**:  $S_{reçue} = \frac{Q_2}{T_2} \downarrow_{réversible} \geq 0$  (car  $Q_2 \geq 0$ ), son unité est le J/K

Comme toute transformation cyclique (réversible ou non), le gaz ne gardera pas cette Entropie  $S$  sur un cycle : il la transfert intégralement à un moment donné à la source froide et perd ainsi l'entropie qu'il avait précédemment reçue de la source chaude.  $S_{perdue} = \frac{Q_1}{T_1} \downarrow_{réversible} = -\frac{Q_2}{T_2} \downarrow_{réversible} \leq 0$

Finalement, lorsque le gaz emmagasine de la chaleur  $Q_2$ , son entropie  $S$  s'accroît de  $S_{reçue} = S_A$ . Lorsque le gaz perd  $Q_1$  l'entropie  $S$  du gaz diminue de  $S_{perdue} = -S_A$  : la variation d'entropie sur un cycle est donc nulle ( $\Delta S_{cycle} = S_{reçue} + S_{perdue} = 0$ ) :  $S$  est donc une fonction d'état au même titre que  $P$ ,  $V$  et  $T$ . ainsi on a le droit de noter  $\Delta S_{12} = S_2 - S_1$ .

L'équation 1) va nous permettre de **définir une nouvelle fonction d'état** du système, appelée entropie  $S$ . Considérons un cycle thermodynamique formé de deux transformations réversibles: la somme de l'expression 1) peut alors être remplacée par une intégrale.

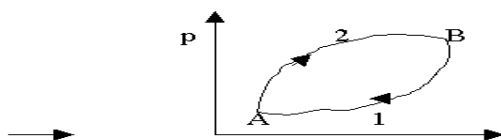


Fig.1.7: Cycle réversible

$$\text{d'où, } \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (1.2)$$

$$\text{soit } \int_A^B \frac{dQ(2)}{T} + \int_B^A \frac{dQ(1)}{T} = 0$$

$$\text{Finalement, on a : } \int_A^B \frac{dQ(2)}{T} = \int_A^B \frac{dQ(1)}{T} = 0 \quad (1.3)$$

De la relation 1.3), on déduit que l'intégrale pour une **transformation réversible**  $\int_{AB} dQ_{rev}/T$ :

- ne dépend que des états initial et final ;
- c.à.d qu'elle ne dépend pas du chemin suivi ;

Cette intégrale peut donc être considérée comme résultant de la **variation d'une grandeur S**, appelée entropie, définie par :

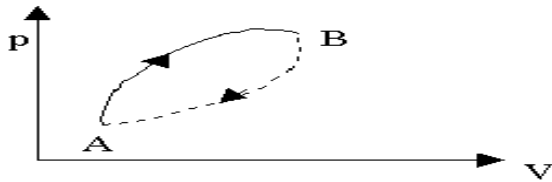
$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{AB} dS = \int_{AB} dQ_{rev}/T \quad (1.4)$$

$$\text{Et par conséquent, } dS = dQ_{rev}/T \quad (1.5)$$

Où  $dS$  est une **différentielle exacte** et donc l'entropie  $S$  est une **fonction d'état**

### ● Transformations irréversibles

Considérons le **cycle irréversible** formé d'une transformation réversible  $AB$  et d'une transformation irréversible  $BA$ . D'après la relation 1.1) on a alors:



$$\sum \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\text{soit, } \sum_{AB} dQ/T - \int_{AB} dQ_{rev}/T < 0$$

Finalement, pour une transformation **irréversible**, on a:

$$\sum_{AB} dQ/T < S_B - S_A \quad (1.6)$$

$$\text{c.à.d, } \Delta S > \sum_{AB} dQ/T \text{ ou } dS > dQ_{irr}/T \quad (1.7)$$

Pour une transformation **irréversible** élémentaire, on a donc:

$$dS = dQ_{irr}/T + (\sigma = \delta S_{int}) \quad (1.8)$$

où  $\sigma$  est une **source d'entropie** caractérisant l'irréversibilité de la transformation: il y a création d'entropie.

### • Cas général: deuxième principe

La relation  $dS = dQ_{irr}/T + (\sigma = \delta S_{int})$ ; Est **l'énoncé le plus général** du deuxième principe, avec  $\sigma = 0$  pour une transformation réversible et  $\sigma \neq 0$  pour une transformation irréversible.

**" La variation d'entropie d'un système thermodynamique ne peut être que positive ou nulle "**

### Remarques :

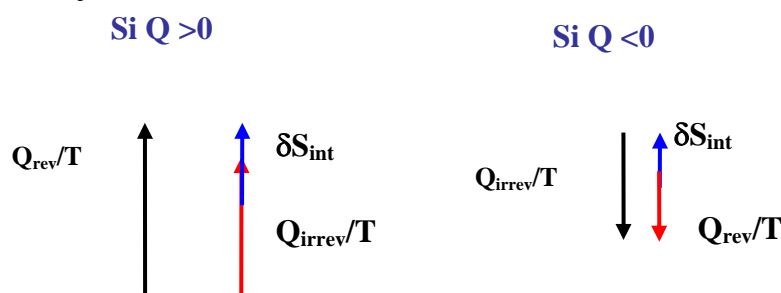
- $S$  est une fonction d'état extensive et non conservative.
- Pour une transformation finie faisant passer le système d'un état 1 à un état 2, la variation d'entropie  $\Delta S$  est la somme des deux termes :  $\Delta S = \Delta S_{échange} + \Delta S_{interne}$
- $\Delta S_{échange}$  : entropie d'échange avec le milieu extérieur
- $\Delta S_{interne}$  : entropie créée à l'intérieur du système (due aux modifications internes du système).
- $\Delta S_{échange}$  et  $\Delta S_{interne}$  dépendent de la nature de la transformation ;

Pour une transformation élémentaire :  $dS = \delta S_{échange} + \delta S_{interne} = \delta Q_{irr}/T + \delta S_{interne}$

- $\delta S_{interne} > 0$  pour une transformation irréversible (transformations naturelles ou spontanées)
- $\delta S_{interne} = 0$  pour une transformation réversible (équilibre thermodynamique) ;
- $dS$  est différentielle totale exacte alors que  $\delta S_{échange}$  et  $\delta S_{interne}$  ne le sont pas en général.

**ATTENTION :**  $Q_{rev}/T = Q_{irr}/T + \delta S_{int}$

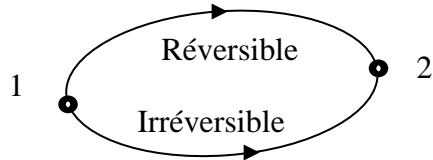
Relation algébrique avec  $\delta S_{int}$  toujours  $> 0$



## 2. CALCUL DES VARIATION D'ENTROPIE

A à 0K, les corps purs ont tous la **même entropie S = 0**, car à cette température tous les corps purs sont cristallisés et donc parfaitement ordonnés (S = 0). Au cours d'une transformation **élémentaire et réversible**, on a :  $dU = dQ + dW = dQ - pdV$ , Soit pour l'entropie :  $dS = dQ/T = (dU + pdV)/T$

En résumé S est une fonction d'état, sa variation  $\Delta S$  ne dépend que de l'état initial 1 et de l'état final 2. Ainsi, pour calculer la variation  $\Delta S$  d'une transformation irréversible, il suffit d'imaginer une transformation réversible faisant passer le système de 1 à 2.



$$dS_{\text{réversible}} = \delta Q_{\text{réversible}} / T$$

$$dS_{\text{irréversible}} = (\delta Q_{\text{irréversible}} / T) + \delta S_{\text{int}}$$

$$dS_{\text{irréversible}} = (\delta Q_{\text{irréversible}} / T) + \delta S_{\text{int}}$$

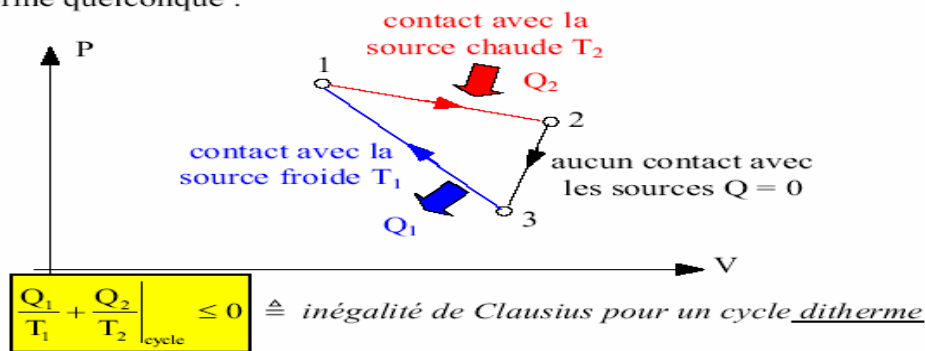
### 2.1. Transformation réversible ( $\delta S_{\text{int}}=0$ )

Prenons un cycle ditherme quelconque réalisé entre deux températures extrêmes  $T_1 < T_2$  fournies par deux sources (thermostats).

2<sup>nd</sup> principe  $\Rightarrow \Delta S_{12} \geq \frac{Q_2}{T_1}$ ,  $\Delta S_{23} \geq 0$ ,  $\Delta S_{31} \geq \frac{Q_1}{T_1}$  or  $\Delta S_{\text{cycle}} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{31} = 0$  ainsi  $0 \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$  ou encore :

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \downarrow_{\text{réversible}} \leq 0} \quad \text{Inégalité de Clausius. Pour une transformation réversible ditherme : } \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

Cycle ditherme quelconque :



le signe = étant obtenu pour un cycle réversible ditherme, c'est-à-dire le cycle de Carnot.

**Fig. 2.1.** Cycle ditherme quelconque

**Conséquence 1 :** Un moteur thermique absorbe forcément son énergie (chaleur) de la source chaude et il rejette une partie de cette énergie vers la source froide : la différence est égale au travail total qu'il restitue sur un cycle.

**Conséquence 2 :** un travail restitué ne pourra malheureusement jamais être égale à la somme de chaleurs absorbées : il y a donc un phénomène obligatoire de fuite de chaleur. Cette fuite de chaleur est d'autant plus importante (en valeur relative) que la transformation cyclique est irréversible. Le rendement est

$$\eta = \frac{|W|}{Q_2}$$

### Démonstration :

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } W_{\text{cycle}} + (Q_1 + Q_2)_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W_{\text{cycle}} = -(Q_1 + Q_2)_{\text{cycle}} \dots \dots \dots 2.1$$

$$2^{\text{nd}} \text{ principe pour une transformation réversible : } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow Q_1 = -\frac{T_1}{T_2} * Q_2 \dots \dots \dots 2.2$$

$$\text{De 2.1 et 2.2 } \Rightarrow W_{\text{cycle}} = \frac{T_1}{T_2} * Q_2 - Q_2 = Q_2 \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right); \text{ or } T_1 < T_2 \Rightarrow Q_2 > 0, Q_1 < 0 \text{ et } W_{\text{cycle}} < 0$$

$$\text{Et : } 1^{\text{er}} \text{ principe : } |W_{\text{cycle}}| = |Q_2| - |Q_1|$$

$$2^{\text{nd}} \text{ principe pour une transformation réversible : } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow Q_1 \leq -\frac{T_1}{T_2} * Q_2 \leq 0, \text{ c'est - à - dire } |Q_1| \geq \frac{T_1}{T_2} |Q_2|$$

Ainsi  $|W|$  est maximal lorsque  $|Q_1| = \frac{T_1}{T_2} |Q_2|$ , c'est-à-dire pour une transformation réversible.

$$\text{D'où } \eta_{réversible(\max)} = \frac{|W|}{Q_2} = \frac{Q_2(-\frac{T_1}{T_2} + 1)}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \boxed{\eta_{réversible(\max)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

Pour deux sources  $T_1$  et  $T_2$   $\Delta S_{\text{cycle}}=0$  ;

Pour un grand nombre de sources  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$  ;

Pour une infinité de sources  $\oint_{réversible} \frac{\partial Q}{T} = 0 \Rightarrow T = T_{\text{source}} = T_{\text{système}}$  ;

Pour une transformation réversible quelconque de 1 à 2 :  $\int_1^2 \frac{\partial Q}{T} = \Delta S = S_2 - S_1 \quad T = T_{\text{source}} = T_{\text{système}}$

## 2.2. Transformation irréversible ( $\delta S_{\text{int}} > 0$ )

Considérons un cycle irréversible ditherme : on a :  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$  et  $\frac{Q_2(-\frac{T_1}{T_2} + 1)}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \boxed{\eta_{\text{irrévé}} < \eta_{\text{réversible}}}$

Pour deux sources  $T_1$  et  $T_2$   $\Delta S_{\text{cycle}}=0$  ;

Pour une infinité de sources  $\oint_{irréversible} \frac{\partial Q}{T} < 0 \Rightarrow T = T_{\text{source}} (\text{milieu extérieur})$  ;

Pour une transformation réversible quelconque de 1 à 2 :  $\int_1^2 \frac{\partial Q}{T} < \Delta S \quad T = T_{\text{source}} (\text{milieu extérieur})$

Finalement on peut écrire :  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}}$  avec :  $\delta S_{\text{int}} > 0$  pour une transformation irréversible et  $\delta S_{\text{int}} = 0$  pour une transformation réversible.

## 2.3. Détente isotherme d'un gaz parfait

a. Transformation réversible ( $\delta S_{\text{int}} = 0$ )

$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$  et comme :  $dU = \delta Q_{\text{rév}} + \delta W_{\text{rév}} = 0 \Rightarrow dS = -\frac{\delta W_{\text{rév}}}{T} = P \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$  ; la variation d'entropie du

système (gaz) passant de 1 à 2 :  $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

b. Transformation irréversible ( $\delta S_{\text{int}} > 0$ ) :  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{int}}$

- Variation d'entropie du système :  $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$  car S est une fonction d'état ( $\Delta S_{\text{rév}} = \Delta S_{\text{irrév}}$ )

- Variation d'entropie échangée avec le milieu extérieur :

Au cours d'une détente isotherme à  $T = T_{\text{ext}}$  passant de 1 à 2, le système reçoit de la chaleur :

$Q_{\text{irrév}} = -W_{\text{irre}}$  car  $\Delta U = 0$  et  $\Delta S = \frac{Q_{\text{irrév}}}{T} = -\frac{W_{\text{irrév}}}{T} = P_{\text{ext}} \frac{V_2 - V_1}{T}$

- Entropie créée à l'intérieur du système :

$\Delta S_{\text{int}} = \Delta S - \Delta S_{\text{échangée}} = -\frac{W_{\text{rév}}}{T} + \frac{W_{\text{irrév}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - P_{\text{ext}} \frac{(V_2 - V_1)}{T} > 0$  ; en effet lors de la détente :

$|W_{\text{rév}}| > |W_{\text{irre}}| \Rightarrow$  il y a création d'entropie lors d'une transformation irréversible.

**Remarque :**  $T = \text{cte}$  et pour un gaz idéal:  $\Delta U = \Delta H = 0$

## 2.4. Transformation isochore ( $V = \text{cte}$ )

alors,  $dS = dU/T = mc_v dT/T$

soit,  $\Delta S = mc_v \ln T_2/T_1$

## 2.5. Transformation isobare (p = cte)

alors,  $dS = (dH - Vdp)/T = mc_p dT/T$

soit,  $\Delta S = mc_p \ln T_2/T_1$

## 2.6. Transformation cyclique

Les cycles sont formés par la succession de plusieurs transformations et sont représentés dans un diagramme soit en coordonnées (p,V) ou (T,S) ou (p,H). Ces diagrammes permettent de suivre l'évolution du fluide et de visualiser les énergies échangées. (exp : cycle de CARNOT).

## 2.7. Calcul d'entropie liée au changement d'état physique

Les transformations liées aux changements d'état physique se déroulent à T et P constante. Considérons la fusion normale (P=1 atm) de l'eau par exemple à  $T=T_{\text{fusion}}=273\text{K}$ .  $H_2O_{\text{solide}} \leftrightarrow H_2O_{\text{liquide}}$   $\Delta H_{\text{fusion}}$ : enthalpie molaire de fusion. La transformation est réversible lorsque  $T=T_{\text{fusion}} = \text{constante}$ .

- La variation d'entropie molaire de fusion :  $\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}}$  ; ce résultat est valable pour tout autre

$$\text{transition de phase : } \Delta S_{\text{transf}} = \frac{\Delta H_{\text{transf}}}{T_{\text{transf}}}$$

solide  $\rightarrow$  liquide

$\Delta S_{\text{fusion}}$

avec :  $\Delta S_{\text{fusion}} = -\Delta S_{\text{solidification}}$

solide  $\rightarrow$  vapeur

$\Delta S_{\text{sublimation}}$

avec :  $\Delta S_{\text{sublimation}} = -\Delta S_{\text{condensation}}$

liquide  $\rightarrow$  vapeur

$\Delta S_{\text{vaporisation}}$

avec :  $\Delta S_{\text{vaporisation}} = -\Delta S_{\text{liquifaction}}$

## 2.8. Système isolé

Un système isolé n'échange ni travail ni chaleur avec le milieu extérieur (W=0 et Q=0). Donc :  $\delta S_{\text{ext}} = 0$ , en déduit que :  $dS = \delta S_{\text{int}} \geq 0$ .

- Transformation réversible :  $dS=0$ , l'entropie est constante, S est conservative.
- Transformation irréversible :  $dS>0$ , l'entropie augmente (il y a création d'entropie) S est non conservative. (exp : réaction chimique dans un réacteur clos).

## 2.9. Système non isolé

Le 2<sup>nd</sup> principe s'intéresse aux variations d'entropie total (ou de l'univers):  $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{milieu extérieur}}$

- L'univers est un système isolé :  $\Delta S_{\text{univers}} \geq 0$  (autre expression du deuxième principe), en effet,  $\Delta S_{\text{système}} = \Delta S_{\text{interne}} + \Delta S_{\text{échangé}}$  et comme :  $\Delta S_{\text{échangé}} = -\Delta S_{\text{milieu extérieur}}$  ; il s'ensuit que :  $\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{milieu extérieur}} = \Delta S_{\text{interne}} \geq 0$ , soit  $\Delta S_{\text{système}} \geq -\Delta S_{\text{milieu extérieur}}$ .

En conséquence, les transformations s'accompagnant d'une diminution de l'entropie du système ne peuvent avoir lieu que dans des systèmes non isolés pouvant échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.