

Bilan d'entropie : second principe de la thermodynamique.

1. La nécessité d'un second principe.

1.1. Rappel sur le premier principe.

Le premier principe de la thermodynamique permet de faire un bilan d'énergie pour le système étudié au cours d'une transformation.



Si on envisage la transformation dans laquelle on fournit au système un travail opposé $W' = -W$, et une chaleur opposée $Q' = -Q$, le premier principe peut toujours s'écrire et conclut que la variation d'énergie du système sera tout simplement l'opposé de la variation d'énergie de la transformation première.

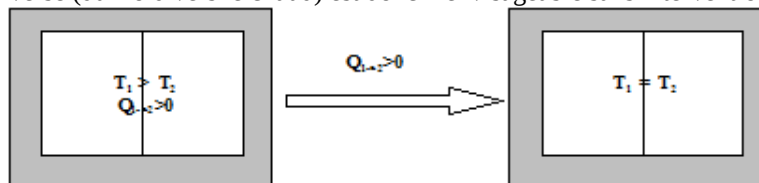
Le premier principe s'applique et apporte des conclusions aussi bien sur le sens direct et le sens rétrograde de la transformation.

1.2. Transformation réversible ou irréversible.

a. Transformations réelles.

Lors d'une transformation, l'évolution d'un système se fait dans un sens particulier que l'on appelle le sens spontané d'évolution du système. Le sens rétrograde de la transformation n'est alors pas envisageable sauf si une intervention extérieure a lieu. Si on observe un enregistrement de la transformation, on pourra distinguer dans quel sens le film est présenté.

Exemple : si on met en contact thermique deux systèmes de températures différentes, le système le plus chaud cède de la chaleur au système le plus froid jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint. Le transfert thermique en sens inverse (du froid vers le chaud) est donc inenvisageable sans intervention extérieure.



Autre exemple, si on relâche une contrainte mécanique entre deux systèmes de pressions différentes, le système à forte pression va céder du travail au système de pression faible jusqu'à équilibre mécanique. La transformation inverse n'est envisageable que par l'intermédiaire d'une intervention extérieure.

Conclusion :

- Les transformations réelles présentent un sens spontané, elles présentent un caractère irréversible.
- Les exemples précédents permettent de mettre en évidence une catégorie de critère d'irréversibilité d'une transformation, l'inhomogénéité d'un paramètre intensif.
- D'autres causes d'irréversibilité sont envisageables, comme les forces de frottement par exemple.

b. Transformations réversibles.

Une transformation est dite réversible si on peut envisager de la réaliser aussi bien dans un sens que dans l'autre. Ce type de transformation est quasiment irréalisable.

Lorsqu'on enregistre un phénomène réversible (ou plutôt un système quasiment réversible), on est incapable de dire dans quel sens est passé le film (sens croissant ou décroissant du temps).

Reprenons les points précédemment étudiés :

- Il faut que le système soit constamment à l'équilibre thermique puisque les transferts thermiques internes sont des causes d'irréversibilité.
- De même l'équilibre mécanique interne du système est nécessaire.

Première Conclusion : Pour qu'une transformation soit réversible, elle doit être quasistatique c'est-à-dire se faire suffisamment lentement pour que l'équilibre thermodynamique du système soit atteint à chaque étape infinitésimale de la transformation.

Cependant : une transformation quasistatique peut être irréversible si d'autres causes d'irréversibilités sont présentes comme des forces de frottement.

Conclusion finale : Les transformations réversibles sont des modèles de travail permettant l'étude des systèmes en thermodynamique. Leur propriété utile principale est que les fonctions d'état sont définies tout au long de la transformation. Elles ne sont pas réalisables au sens strict du terme mais peuvent parfois être des modèles simples de transformations réelles apportant des renseignements importants sur ces dernières.

1.3. Insuffisance du premier principe.

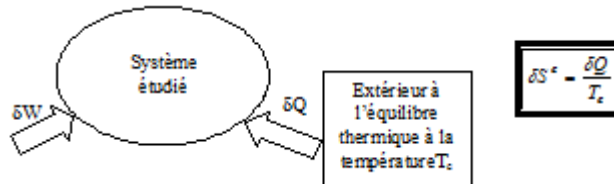
Le premier principe de la thermodynamique apporte des conclusions et s'applique aussi bien au sens spontané d'une transformation qu'au sens inverse de cette transformation. Il ne permet donc pas faire la distinction entre les deux sens.

Il a donc fallu lui adjoindre un second principe, qui permet de dire quel est le sens spontané de la transformation envisagée. Ce second principe joue donc le rôle de critère d'évolution du système.

2. Second principe ; une nouvelle fonction d'état : l'entropie.

2.1. Enoncé et application directe.

a. Enoncé du second principe.



Pour un système fermé, échangeant de la chaleur avec un milieu extérieur en équilibre thermique à la température T_e , le second principe affirme que :

- Il existe une fonction d'état appelée entropie et notée S .
- L'entropie est une grandeur extensive.
- La variation d'entropie du système est la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création :
 $dS = \delta S^e + \delta S^c$ infinitésimale $\Delta S = S^e + S^c$ Globale entre un état initial et un état final
- L'entropie créée dans le système est positive lors d'une transformation irréversible $\delta S^{crée} > 0$ ou $S^{crée} > 0$
- L'entropie créée dans le système est nulle lors d'une transformation réversible.
- L'entropie échangée avec le milieu extérieur vu comme un thermostat de température T_e est $\delta S^e = \frac{\delta Q}{T_e}$

b. Application : Cycle d'une machine monotherme, énoncé de Kelvin.

On va appliquer ce que l'on sait à l'étude du système suivant :

- Le fonctionnement du système est cyclique.
- il reçoit à chaque cycle une chaleur Q de la part d'un thermostat de température T_e .
- Il reçoit à chaque cycle un travail W .

On écrit alors le premier principe de la thermodynamique sur un cycle du système : $\Delta U = 0 = Q + W$

Ainsi que le second principe : $\Delta S = 0 = \frac{Q}{T_e} + S^c$ On obtient donc : $-T_e S^c + W = 0$

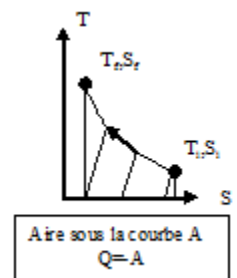
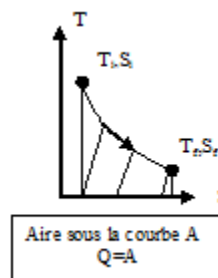
Si les transformations subies par le système au cours du cycle sont irréversibles on sait que $S^c > 0$. On en conclut que nécessairement $W > 0$. Le travail reçu par le système est positif.

L'énoncé historique du second principe rédigé par Kelvin était le suivant : Aucun processus n'est possible si son résultat est l'extraction de la chaleur d'une source et sa transformation complète en travail.

c. Diagramme entropique ou diagramme TS.

Si on considère un système qui subit une transformation réversible, toutes les fonctions d'états sont définies et on peut donc représenter la courbe de la température en fonction de l'entropie au cours de la transformation.

On voit alors que l'aire sous la courbe peut être interprétée en fonction de la chaleur reçue par le système au cours de la transformation.



3. Les identités thermodynamiques. (HP).

3.1. L'identité thermodynamique fondamentale.

On considère une transformation infinitésimale réversible d'un système auquel seules les forces de pressions apportent un travail.

On écrit le premier principe de la thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W$

Puisque la transformation est réversible, le travail des forces de pression s'exprime : $\delta W = -P_e dV = -PdV$

On écrit alors le second principe : $dS = \delta S^e + \delta S^c$

La transformation est réversible, on en conclut que : $\delta S^c = 0$ et que $\delta S^e = \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{\delta Q}{T}$.

On en arrive donc à l'expression de la chaleur : $\delta Q = TdS$

On obtient au final la relation suivante : $dU = TdS - PdV$

Cette relation est remarquable car elle ne relie que des fonctions d'états. Elle est donc valable pour n'importe quelle transformation infinitésimale bien qu'elle soit démontrée par l'intermédiaire d'une transformation réversible infinitésimale (qui est ici un outil de raisonnement).

Conclusion :

La fonction d'état énergie interne d'un système fermé de composition constante est « naturellement » fonction des variables d'état entropie S et volume V. $U(S, V)$.

Sa différentielle s'exprime alors : $dU = TdS - PdV$. Cette relation est appelée l'identité thermodynamique fondamentale.

3.2. Température et pression thermodynamiques.

L'énergie interne étant une fonction d'état, on sait que sa différentielle s'écrit : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$

Conclusion : Au sens thermodynamique, on obtient les nouvelles définitions : $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$; $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

3.3. Traduction pour l'enthalpie.

L'enthalpie est définie par la relation $H = U + PV$.

On en déduit que : $dH = dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$

Conclusion :

La fonction d'état enthalpie d'un système fermé de composition constante est « naturellement » fonction des variables d'états entropie S et pression P. $H(S, P)$.

Sa différentielle s'exprime : $dH = TdS + VdP$. C'est également une expression de l'identité thermodynamique.

4. Fonctions entropie des systèmes modèles usuels.

4.1. Entropie du gaz parfait.

a. Expression en fonction de la température et du volume.

Le gaz parfait est caractérisé par l'équation d'état : $PV = nRT$

On sait également que la variation de l'énergie interne du gaz parfait s'exprime uniquement en fonction de la

température : $dU = C_{V,GP} dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT$

L'identité thermodynamique nous affirme alors que : $dU = \frac{nR}{\gamma - 1} dT = TdS - PdV = TdS - \frac{nRT}{V} dV$

On en arrive donc à la relation suivante : $dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$ ce qui donne $d\left(S - \frac{nR}{\gamma - 1} \ln T - nR \ln V\right) = 0$

On en conclut que l'entropie d'un gaz parfait s'exprime en fonction des variables température et volume

$$S(T, V) = S(T_O, V_O) + nR \left(\frac{1}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_O} \right) + \ln \left(\frac{V}{V_O} \right) \right)$$

b. Expression en fonction de la température et de la pression.

En reprenant le même type de raisonnement avec l'enthalpie H.

$$S(T, P) = S(T_O, P_O) + nR \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{T}{T_O} \right) - \ln \left(\frac{P}{P_O} \right) \right)$$

c. Expression en fonction de la pression et du volume.

$$S(P, V) = S(P_O, V_O) + \frac{nR}{\gamma-1} \left(\ln\left(\frac{P}{P_O}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V}{V_O}\right) \right)$$

d. Loi de Laplace.

Les différentes lois de Laplace s'appliquent aux transformations adiabatiques quasi-statiques d'un GP. En reprenant les expressions précédentes de l'entropie du GP, on constate qu'on peut obtenir les énoncés de la loi de Laplace en considérant une transformation isentropique. On assimilera en général transformation isentropique et transformation adiabatique quasi-statique. On remplace les énoncés de la loi de Laplace par les suivants.

Enoncés de la loi de Laplace :

Lors d'une transformation adiabatique quasistatique d'un GP, qu'on suppose identifiable à une transformation isentropique, ce dernier vérifie les relations suivantes qui sont toutes équivalentes (i.e. elles contiennent les mêmes renseignements) appelées loi de Laplace :

$$PV^\gamma = P_O V_O^\gamma ; P^{1-\gamma} T^\gamma = P_O^{1-\gamma} T_O^\gamma ; V^{\gamma-1} T = V_O^{\gamma-1} T_O$$

(P, V, T) sont les grandeurs d'état pour le système à une étape quelconque de la transformation.

(P_O, V_O, T_O) sont les grandeurs d'état pour le système dans l'état de référence (l'état initial le plus souvent).

4.2. Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible.

Pour la phase condensée indilatable et incompressible, on peut écrire que : $dU \approx dH \approx CdT$

En reprenant l'identité thermodynamique, on obtient : $CdT \approx dU = TdS - PdV = TdS$

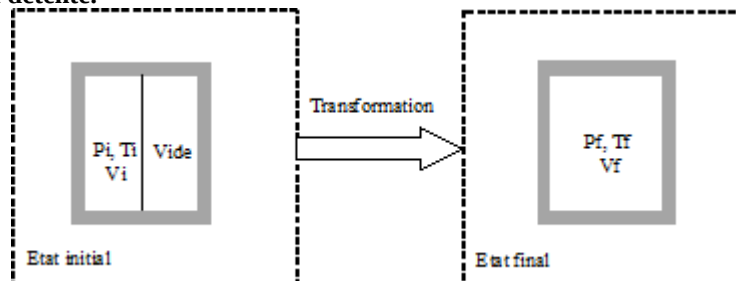
Pour les phases condensées réelles, PdV n'est pas nul mais en général négligeable devant les autres termes de la relation à part pour des transformations avec des variations de pression très grandes.

On arrive à la conclusion suivante pour les phases condensées: $dS = C(T) \frac{dT}{T}$ et $\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C(T) \frac{dT}{T}$

5. Exemples de bilan d'entropie.

5.1. La détente de Joule Gay Lussac.

a. Etude de la détente.



Reprenons tout d'abord le premier principe.

- Aucun travail n'est fourni au gaz étudié. $W=0$
- Aucune chaleur n'est échangée par le gaz étudié. $Q=0$
- L'énergie interne du gaz ne varie donc pas au cours de la transformation $\Delta U=0$

Regardons maintenant ce qui se passe au niveau du second principe :

- L'entropie échangée liée à la chaleur reçue est nulle $S^e=0$
- La variation d'entropie du système est donc égale à l'entropie créée au cours de la détente : $\Delta S=S^c$.

On ne sait pas exprimer l'entropie créée directement, pour la déterminer, on doit donc déterminer la variation d'entropie du système. Pour cela, il faut définir le modèle de gaz utilisé pour la description du système.

En prenant pour modèle le gaz parfait pour exprimer la variation d'entropie, on choisit naturellement les

variables température et volume ce qui donne : $S(T_f, V_f) - S(T_i, V_i) = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \right)$

Pour le gaz parfait, en reprenant le premier principe $\Delta U=0$, et la relation entre les variations de température et de l'énergie interne $\Delta U=C_V \Delta T$, on établit que : $T_f=T_i$.

On arrive donc finalement à : $S^c = \Delta S = S(T_f, V_f) - S(T_i, V_i) = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

b. Une transformation irréversible.

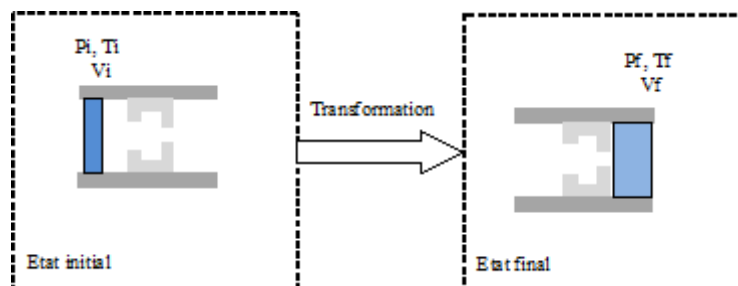
Comme attendu intuitivement, la détente est une transformation irréversible, caractérisée par une entropie créée au cours de la transformation strictement positive.

Quelles sont les causes de cette irréversibilité ?

- En cours de transformation, on ne peut pas définir de température et de pression globale pour le système, on peut interpréter cela comme une inhomogénéité des paramètres intensifs dans le système, cause évidente de l'irréversibilité.
- En cours de transformation, le gaz s'est déplacé pour occuper tout le volume final, il présente alors une énergie cinétique macroscopique non nulle qu'il doit perdre pour atteindre l'état d'équilibre final. Cette énergie cinétique macroscopique va être transférée au niveau microscopique par des forces de frottement visqueux dans le gaz, une autre cause évidente d'irréversibilité

5.2. La détente de Joule Thomson.

a. Etude de la détente.



Reprenons le premier principe :

- Le travail des forces de pression sur le système s'exprime : $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$
- Aucune chaleur n'est transmise au système : $Q=0$
- L'enthalpie du gaz se conserve au cours de cette détente : $\Delta H = H_2 - H_1 = 0$

Regardons alors le second principe :

- L'entropie échangée avec le milieu extérieur est nulle : $S^e=0$.
- La variation d'entropie amène : $\Delta S = S_2 - S_1$
- L'entropie créée est finalement déterminée par : $S^c = \Delta S = S_2 - S_1$

Encore une fois, nous utilisons le modèle du gaz parfait pour déterminer la variation d'entropie et on utilise les

variables température et pression pour cela ce qui donne : $S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right)$

Pour le gaz parfait, on sait également que : $\Delta H = C_p \Delta T$ et on conclut que les températures d'entrée et de sortie

sont égales. Finalement : $S^c = S(T_2, P_2) - S(T_1, P_1) = -nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$

Lors d'une détente spontanée, on a nécessairement : $P_2 < P_1$ et l'entropie créée est bien positive. La transformation est irréversible. Le sens spontané d'évolution de ce système est la détente, si on veut comprimer un gaz (c'est-à-dire réaliser la transformation rétrograde), il faut apporter du travail mécanique (en remplaçant l'élément central par une pompe par exemple).

b. Une transformation irréversible.

Comme attendu intuitivement, la détente est une transformation irréversible, caractérisée par une entropie créée au cours de la transformation strictement positive. Quelles sont les causes de cette irréversibilité ?

- L'entropie créée est générée dans l'élément séparateur. Les particules de gaz diffusent dans le système ce qui crée en régime stationnaire un gradient de densité de particules dans le système. La diffusion se fait nécessairement dans le sens de décroissance de cette densité, c'est un phénomène irréversible.
- On peut remarquer que l'entropie est créée dans l'élément central mais que la fonction entropie de cet élément central est invariante à cause de l'hypothèse de régime permanent. On met en évidence que ces deux « entropies » sont vraiment de natures différentes et qu'il est important de bien les distinguer.

5.3. Chauffage d'une phase condensée.

a. Etude de la chauffe.

On étudie le système composé d'une casserole de capacité thermique C_S remplie d'une masse m d'eau de capacité thermique massique c de température initiale T_i . On le pose sur une plaque chauffante vue comme un thermostat de température $T_O = 100^\circ\text{C}$. On suppose les capacités thermiques indépendantes de la température. Dans l'état final, tout le système a atteint la température T_O .

Commençons par le premier principe de la thermodynamique :

- Les phases condensées étudiées sont prises dans le modèle indilatable et incompressible, aucun travail des forces de pression n'est donc à envisager : $W=0$.
- La chaleur reçue par le système est notée Q .
- Les variations d'énergie interne et d'enthalpie du système sont données par :
 $U_f - U_i \approx H_f - H_i \approx (C_S + mc)(T_O - T_i)$
- Le premier principe permet alors de conclure que $U_f - U_i \approx H_f - H_i \approx (C_S + mc)(T_O - T_i) = Q$

Etudions alors le second principe :

- L'entropie d'échange reçue par le système (casserole+eau) depuis la plaque jouant le rôle de thermostat

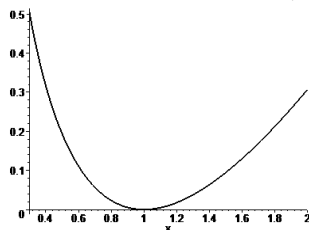
à température constante T_O est donnée par : $S^e = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_O} = \frac{Q}{T_O} = (C_S + mc) \left(1 - \frac{T_i}{T_O} \right)$

- La variation d'entropie du système peut être déterminée à partir des états initial et final du système :

$$S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_O} (C_S + mc) \frac{dT}{T} = (C_S + mc) \ln \left(\frac{T_O}{T_i} \right)$$

- On obtient finalement pour expression de l'entropie créée en étudiant le second principe que :

$$S^c = \Delta S - S^e = (C_S + mc) \left(\frac{T_i}{T_O} - 1 - \ln \left(\frac{T_i}{T_O} \right) \right)$$



Traçons alors la fonction $(x-1) - \ln x$:

On constate que cette fonction reste positive et qu'elle s'annule uniquement pour $x=1$ (correspondant à $T_i=T_O$). On constate que le cas du refroidissement est en fait identique au cas du chauffage. L'entropie créée au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement est bien positive.

b. Causes d'irréversibilité.

Lorsqu'on chauffe le système, on met en œuvre plusieurs phénomènes de transport de la chaleur :

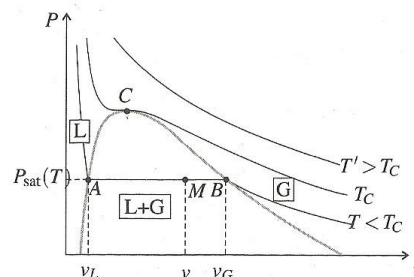
- Dans le solide, c'est la diffusion de la chaleur qui assure le transport de la chaleur. C'est un phénomène irréversible, la chaleur se propage toujours des zones chaudes vers les zones froides.
- Dans le liquide, la diffusion prend également place mais si le chauffage est rapide, on observe une mise en mouvement de masse d'eau, on parle alors de transport par convection. L'énergie cinétique macroscopique est alors dissipée par les frottements fluide pour atteindre l'état d'équilibre final où l'eau est immobile en tout point et présente une température homogène.

5.4. Etude d'une transition de phase.

On considère à nouveau comme exemple illustratif la vaporisation du corps pur qui s'effectue à la pression P_O et à la température T_O .

Appliquons à présent le second principe de la thermodynamique : $\Delta S = S^e + S^c$.

On sait que :



- Le changement de phase dans ces conditions est une **transformation réversible**, en effet la liquéfaction peut s'effectuer exactement dans les mêmes conditions que la vaporisation, si on extrait de la chaleur du système au lieu de le chauffer **au contact d'un thermostat de température T_O** , et donc $S^c = 0$
- L'entropie d'échange s'exprime : $S^e = \frac{Q}{T_O} = \frac{n}{T_O} (H_{v,m}(P_O, T_O) - H_{L,m}(P_O, T_O))$.
- L'entropie est une grandeur extensive, on peut donc l'exprimer en A par la relation $S_A = nS_{L,m}(P_O, T_O)$ et en B par la relation $S_B = nS_{v,m}(P_O, T_O)$.

La variation d'entropie du système lorsqu'une quantité de matière n passe de l'état liquide à l'état gaz est alors : $\Delta S = S_B - S_A = n[S_{v,m}(P_O, T_O) - S_{L,m}(P_O, T_O)]$

Définition : On appelle entropie molaire de vaporisation d'un corps pur, et on la note $\Delta_{vap}S$, la différence de l'entropie molaire du corps pur considéré en phase vapeur et en phase liquide à la pression et à la température de changement de phase. $\Delta_{vap}S = [S_{v,m}(P_O, T_O) - S_{L,m}(P_O, T_O)]$

Remarque : Selon le même principe, on définit l'entropie molaire de fusion, l'entropie molaire de sublimation, et les entropies massiques de fusion, vaporisation et sublimation.

D'après le second principe, on obtient alors que : $\Delta S = \Delta_{vap}S n_{L \rightarrow V} = \frac{Q}{T_O} = \frac{\Delta_{vap}H}{T_O} n_{L \rightarrow V}$

Propriétés :

- L'entropie molaire (ou massique) de changement d'état d'un corps pur s'exprime en fonction de l'enthalpie molaire (ou massique) de changement d'état de ce corps pur et de la température T_O à laquelle s'effectue ce changement d'état par la relation : $\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_O}$

Capacités exigibles

- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan d'entropie
- Relier une création d'entropie à une ou plusieurs causes physiques d'irréversibilité
- Exploiter l'extensivité et le caractère de fonction d'état de l'entropie
- Utiliser l'expression fournie de la fonction d'état entropie d'un système
- Énoncer les conditions d'application de la loi de Laplace et l'utiliser
- Connaître et utiliser la relation entre les variations d'entropie et d'enthalpie associées à une transition de phase : $\Delta_{1 \rightarrow 2}S = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}H}{T_O}$

Interprétation statistique de l'entropie.

Ludwig Boltzmann (1844-1906) est un physicien autrichien qui est considéré aujourd'hui comme le père fondateur de la physique statistique (avec Maxwell). Il fut le premier à donner une interprétation microscopique de l'entropie, et il est l'auteur de travaux fondamentaux sur la théorie cinétique des gaz, à une époque où la réalité de l'existence des atomes (et des molécules) n'était pas encore totalement établie chez les physiciens. Il dut faire face à l'incompréhension d'une grande part de ses contemporains et, lors d'une crise de dépression, il se suicida.

Sur sa tombe est inscrite sa célèbre formule énoncée en 1877 : $S = k \log W$ le symbole W étant choisi d'après le terme allemand « Wahrscheinlichkeit » qui peut être traduit par « probabilité » ou « vraisemblance ».

Ce texte a pour but de mettre en place les concepts de base de la physique statistique, qui sont en réalité nécessaires pour bien comprendre la thermodynamique classique, et plus fondamentalement qui sont indispensables à tout étude des propriétés de la matière aux échelles grandes devant celles des particules constitutives. En particulier, l'introduction par Boltzmann de cette interprétation statistique de l'entropie marque un tournant majeur dans la compréhension du passage d'une dynamique microscopique *réversible* à une évolution macroscopique *irréversible*.

1. Physique statistique, macro-état et micro-état.

Les événements complexes des systèmes constitués d'un grand nombre de particules, qui peuplent notre environnement, s'analysent en termes d'une grande quantité d'événements simples à l'échelle des particules constituant la matière. Il convient donc de distinguer :

- **L'échelle microscopique** caractérisée par des évolutions rapides auxquelles nous n'avons pas accès directement.
- **L'échelle macroscopique** à laquelle nous avons accès via des *grandeurs d'état* qui traduisent une vision approximative du système à l'échelle de l'observateur.

À ces deux échelles sont associées deux façons différentes de décrire le système.

- **L'état microscopique, ou micro-état**, d'un système physique est décrit par la donnée de l'état individuel de chacune des particules qui le constituent.
- **L'état macroscopique, ou macro-état** est déterminé par la valeur des grandeurs macroscopiques décrivant le système à notre échelle de perception (pour un gaz pur, ce seront sa pression, son volume, sa température).

En effet, la matière est formée de particules (molécules, atomes, électrons...) en perpétuel mouvement (agitation thermique) exerçant les unes sur les autres une force attractive (interactions) dont l'intensité décroît lorsque leur distance mutuelle augmente. Dans un gaz cette distance est relativement grande, les interactions sont donc faibles, de sorte que les particules sont libres de se déplacer dans tout le volume qui leur est offert, mais subissent de nombreuses collisions au cours desquelles leur énergie varie. Dans un liquide les distances mutuelles sont plus petites et les molécules sont moins libres : elles peuvent se déplacer dans tout le volume du liquide mais ne peuvent pas en sortir. Dans un solide chaque molécule est liée élastiquement à ses voisines et vibre autour d'une position moyenne fixe.

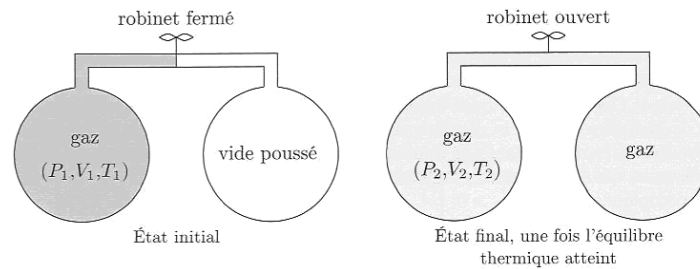
Dans tous les cas, la position et l'énergie de chaque particule peuvent être considérées aléatoires par l'observateur.

La somme des énergies de toutes les particules d'un système thermodynamique donné s'appelle *l'énergie interne* U du système. Dans le cas le plus simple où le système est isolé, c'est-à-dire qu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur, son état macroscopique est caractérisé par son volume V et son énergie interne U . Cependant les particules peuvent être disposées dans le volume d'un très grand nombre de façons différentes. De même l'énergie interne peut être répartie sur les particules d'un très grand nombre de façons différentes. Chaque façon de placer les molécules dans le volume et de leur distribuer l'énergie interne est un micro-état compatible avec le macro-état caractérisé par le volume V et l'énergie interne U .

Définition : On appelle *nombre de complexions* le nombre de micro-états compatibles avec un macro-état donné.

2. Un exemple introductif : retour sur la détente de Joule et Gay-Lussac.

Pour illustrer ces notions nous revenons sur l'expérience de la détente de Joule et Gay Lussac illustrée ci-dessous. Un gaz occupant un récipient est brutalement autorisé à occuper un volume supplémentaire vide, le tout dans une enceinte rigide adiabatique.



On a déjà établi dans le cours que cette transformation s'effectue à énergie interne constant, l'énergie interne dans l'état final est la même que l'énergie interne dans l'état initial.

Cette transformation est clairement irréversible : en la filmant et en visionnant le film à l'envers, on verrait un gaz occupant uniformément tout le volume de l'enceinte se contracter pour n'occuper que la moitié du volume, laissant le vide dans l'autre moitié.

Pourtant, si l'on filmait cette expérience au niveau microscopique, en admettant que l'on puisse visualiser la trajectoire des molécules, le film visionné à l'envers serait tout aussi crédible que dans le bon sens : le mouvement d'une molécule, erratique au gré des collisions avec ses voisines, ne viole pas les lois de la dynamique qui sont insensibles au renversement du temps.

Alors comment concilier l'irréversibilité thermodynamique visible au niveau macroscopique avec la réversibilité microscopique de l'évolution des molécules ?

Pour comprendre comment s'opère cette transition pour des raisons statistiques, on adopte une description simplifiée du système.

Chaque molécule ne peut être que dans deux « états » possibles :

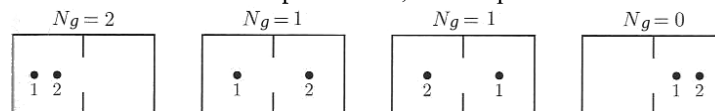
- soit la particule est dans le compartiment de gauche, soit elle est dans celui de droite avec une probabilité de $\frac{1}{2}$.
- La distribution des énergies n'est pas modifiée dans cette expérience car l'énergie interne du système est constante entre l'état initial et l'état final, on n'aura donc pas à se préoccuper de cet aspect dans cet exemple.

Étant données les N molécules du gaz identiques, un macro-état du système peut être défini par la donnée du nombre de molécules présentes dans le compartiment de gauche, noté N_g . Le nombre présent à droite est alors imposé par la conservation de la matière : $N_d = N - N_g$.

Si l'on pouvait numéroté les molécules, on pourrait se représenter qu'il existe plusieurs possibilités pour réaliser un même macro-état.

Prenons l'exemple très simple $N_g=1$, il existe N micro-états compatibles puisqu'on peut choisir parmi les N molécules celle qui va être seule à gauche. On noterait alors le nombre de complexions $\Omega(N_g=1)=N$.

Ce cas est illustré ci-dessous dans le cas très simple où $N=2$, où l'on peut réaliser 4 micro-états différents.



Deux micro-états correspondent à $N_g = 1$, donc $\Omega(N_g=1)=2$. Le système étant isolé et les contraintes extérieures fixées (volume), on est en l'absence d'interactions à distance issues de l'extérieur (comme par exemple la pesanteur qui est négligée ici), les micro-états sont pour ainsi dire insensibles à l'environnement extérieur et peuvent être supposés équiprobables. C'est l'hypothèse microcanonique.

Hypothèse Microcanonique : Dans un système isolé, tous les micro-états sont équiprobables.

On en déduit que dans le cas $N=2$ le macro-état $N_g=1$ est 2 fois plus probable que les deux autres (2 états correspondent à $N_g=1$, un état à $N_g=0$ et un état à $N_g=2$). La répartition homogène est donc plus probable que les répartitions hétérogènes.

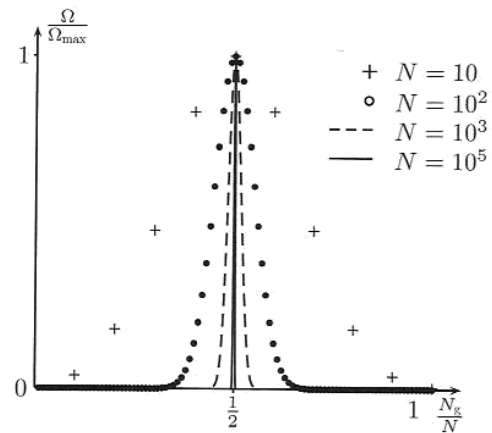
Dans le cas général à N molécules, le nombre de complexions pour N_g molécules à gauche est donné par le

nombre de parties de N_g éléments dans un ensemble à N éléments : $\Omega(N_g) = \binom{N}{N_g} = \frac{N!}{N_g!(N-N_g)!}$

On peut montrer que Ω prend une valeur maximale pour $N_g=N/2$ (ou sa partie entière) : $\Omega_{\max} = \Omega\left(\frac{N}{2}\right)$

Donc c'est toujours la répartition la plus homogène qui est la plus probable.

La figure ci-contre représente l'évolution de $\frac{\Omega(N_g)}{\Omega_{\max}} = f\left(\frac{N_g}{N}\right)$. Il apparaît que plus le système comporte un grand nombre de particules, plus cette fonction est « piquée au voisinage de son maximum » : les macroétats s'écartant de l'équipartition sont donc fortement improbables lorsque N est grand. Pour les systèmes macroscopiques étudiés en thermodynamique N est toujours très grand, de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro, donc la finesse de la courbe est extrême, elle ne peut être représentée sur ce graphe.



Le modèle simple de détente illustré ci-dessus permet de comprendre de façon plus générale ce que signifie un état d'équilibre d'un système observé au niveau macroscopique, et l'évolution irréversible qui y conduit lorsque des contraintes extérieures sont modifiées (ici l'ouverture du robinet et donc le volume disponible).

- **L'état macroscopique observé**, défini par la donnée d'un jeu de variables d'état supposées définies et caractéristiques de tout le système, **correspond en fait au macro-état le plus probable**. Pour un système de grande taille, les autres macro-états sont certes possibles mais en réalité tellement improbables qu'ils sont imperceptibles à notre échelle.
- Si des paramètres macroscopiques peuvent varier, suite à la modification d'une contrainte extérieure, alors ils évoluent vers les valeurs qui maximisent le nombre de complexions et donc la probabilité. C'est là la signification profonde de la notion d'**irréversibilité** d'une évolution : **un phénomène statistique collectif propre aux systèmes constitués d'un grand nombre de particules**.

La notion de « désordre » en physique a à voir avec le niveau d'approximation auquel se place l'observateur pour décrire l'état du système en se réduisant à des paramètres macroscopiques. Ce faisant il méconnaît d'autant plus le système qu'il existe de micro-états compatibles avec le macro-état considéré. On peut dire qu'il lui manque une information sur l'état réel (microscopique) du système. Et cette information manquante est d'autant plus grande qu'il a peu de chance de trouver cet état en le choisissant au hasard parmi les micro-états possibles.

Un système est dans un macro-état d'autant plus désordonné que son nombre de complexions est élevé.

3. L'entropie statistique de Boltzmann.

Le fait qu'en thermodynamique classique, l'entropie S d'un système isolé doit augmenter lors d'une évolution irréversible (2nd principe) est à rapprocher de l'augmentation de Ω décrite ci-dessus. Il y a donc un lien entre S et Ω que Boltzmann se propose d'explicitier.

S doit donc être une fonction croissante de Ω , mais elle doit aussi être extensive : pour deux systèmes Σ_1 et Σ_2 d'entropies respectives S_1 et S_2 , le système global $\Sigma = (\Sigma_1 \cup \Sigma_2)$ a pour entropie $S = S_1 + S_2$.

Or pour un macro-état donné de Σ , associant un macro-état de Σ_1 de nombre de complexions Ω_1 et un macro-état de Σ_2 de nombre de complexions Ω_2 , le nombre de complexions total est simplement $\Omega = \Omega_1 * \Omega_2$.

La fonction qui associe à un produit une somme est un logarithme. Reste alors à choisir la base de ce logarithme et une constante multiplicative positive pour se ramener aux valeurs numériques obtenues pour l'entropie thermodynamique.

Formule de Boltzmann : L'entropie d'un système isolé placé dans un macro-état de nombre de complexion Ω s'exprime : $S = k_B \ln \Omega$ où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Ainsi, le second principe est retrouvé et nous avons gagné une interprétation microscopique et statistique de ce principe, c'est-à-dire une compréhension profonde.

L'entropie apparaît comme **une mesure du désordre statistique** d'un système à l'échelle microscopique, c'est-à-dire une mesure de l'information perdue sur l'ensemble des micro-états possibles lorsqu'on l'observe à l'échelle macroscopique.

On retrouve par exemple que l'entropie d'un corps pur doit croître lorsqu'il passe de l'état solide à liquide, puis de l'état liquide à gazeux, car son état est de plus en plus désordonné puisque les particules qui le constituent ont alors de plus en plus de liberté de mouvement.

Application : le cas du gaz parfait monoatomique.

Considérons un système plus complexe : le gaz parfait monoatomique enfermé dans une enceinte de volume V , à la température T . On s'intéresse à un macro-état d'équilibre, caractérisé par une distribution statistique des vitesses et des positions stationnaire, homogène, et isotrope. En effet comme nous l'avons vu plus tôt, si la concentration particulière et/ou la distribution des vitesses fait apparaître des variations, alors le système va évoluer irréversiblement vers cet état d'équilibre qui est le plus désordonné au sens de l'information manquante, c'est-à-dire le plus probable.

Dans une vision classique, les N particules qui constituent ce gaz peuvent prendre n'importe quelle position dans l'enceinte, et n'importe quelle vitesse. Dans ces conditions comment établir le nombre de complexions correspondant au macro-état d'équilibre pour les variables d'état (V, T) ? Il semble qu'il soit infini.

La physique quantique fournit la clé grâce au principe d'indétermination de Heisenberg, qui stipule que **la position et la quantité de mouvement d'une particule ne peuvent être déterminées simultanément avec une précision arbitrairement petite**. Selon une direction, en notant les indéterminations Δx et Δp_x , on a au minimum $\Delta x \Delta p_x = \hbar$, et si on reprend le même principe selon les deux autres directions de l'espace, on arrive à la conclusion suivante.

Dans l'espace de description des états accessibles par UNE particule d'un système microscopique, présentant 6 dimensions pour (x,y,z) et (p_x,p_y,p_z) chaque état occupe un volume h^3

Il faut maintenant évaluer la taille du volume disponible pour ces états :

- Pour les positions, il s'agit du volume de l'enceinte V .
- Pour les vitesses (ou les quantités de mouvement), c'est la température T qui fixe les vitesses accessibles via l'énergie interne, dont on a vu qu'elle s'écrivait pour un gaz parfait monoatomique

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} N m u^2 = \frac{3}{2} N k_B T$$

Chaque particule peut se voir attribuer une part de cette énergie interne allant d'un part nulle à la totalité, et dans ce cas la quantité de mouvement de cette particule est $\|\vec{p}_i\|_{\max} = m \|\vec{v}_i\|_{\max} = \sqrt{3 N m k_B T}$

Ainsi le volume occupé dans l'espace des quantités de mouvement est une sphère de rayon $\|\vec{p}_i\|_{\max}$ qui occupe

un volume $V_{\vec{p}} = \frac{4}{3} \pi \|\vec{p}_i\|_{\max}^3$. Le volume disponible dans l'espace associé à une particule est alors : $V_{\mu} = V \cdot V_{\vec{p}}$

qu'il faut diviser par le volume occupé par chaque état pour obtenir le nombre total d'états accessibles pour cette particule : $\omega_{\text{particule}} = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (3mNk_B T)^{\frac{3}{2}} V$

Pour définir un micro-état du système, il faut alors définir l'état particulière de chacune des N particules constituant le système, le nombre de complexion est par conséquent exprimé par $\Omega = \omega^N$ associé au macro-état d'équilibre pour les variables d'état (V, T) .

La formule de Boltzmann aboutit alors à $S = k_B \ln \Omega = N k_B \ln \left(T^{\frac{3}{2}} V \right) + cste$

Qu'il faut rapprocher de la relation vu en cours : $S = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \ln(T) + \ln(V) \right) + cste$ vu en cours de thermodynamique avec $(\gamma=5/3)$ pour un gaz parfait monoatomique.

Conclusion

Cette approche statistique nous a permis de mieux comprendre ce qu'est un état d'équilibre en thermodynamique, avec la nécessaire distinction entre les échelles micro et macroscopique, et ce qui constitue le mécanisme fondamental de l'irréversibilité des processus thermodynamiques et donc ce qui donne son sens à la flèche du temps. Un système isolé évolue spontanément vers un état plus désordonné car c'est non seulement le plus probable mais parce que les autres évolutions possibles sont d'une probabilité en général tellement dérisoire qu'elle est non mesurable.

Il ne faudrait pas en déduire hâtivement que tout système évolue toujours vers plus de désordre. La réalité nous prouve le contraire par l'abondance de structures ordonnées dans le monde inanimé (structures de la matière, des cristaux aux macromolécules telles que l'ADN...) comme dans le monde animé (les êtres vivants et leurs productions...). Ceci peut se comprendre par deux raisons. D'une part tous les systèmes ne sont pas isolés mais au contraire échangent des flux avec leur environnement extérieur (énergie, matière, ...). D'autre part beaucoup de systèmes évoluent en réalité très loin de l'équilibre thermodynamique, et avec des processus non-linéaires complexes.