EPFL SWISS PLASMA CENTER

Faculté des Sciences de Base
Section de physique

Physique Générale II

Entropie, désordre et interprétation statistique

Notes de cours du 06 mai 2020

Prof. Ivo Furno
PPB 119
1015 Lausanne
Switzerland

Editées par Benoît Labit
mis à jour le 2022-06-10 à 09:52:47

Avertissement : ces notes de cours ont été rédigées en urgence pendant la crise covid-19 et la fermeture du campus EPFL. Des "coquilles" peuvent s'être glissées et seront corrigées au fur et à mesure. Merci de votre compréhension.

Table des matières

Entropie, désordre et interprétation statistique

Dans les leçons précédentes, nous avons vu une nouvelle variable d'état : l'entropie S ainsi que la formulation du deuxième principe de la thermodynamique en termes de variation d'entropie. Les conséquences du deuxième principe en termes d'entropie sont formidables : $\Delta S > 0$ donne la direction de la *flèche du temps*. Autrement dit, la direction dans laquelle le temps s'écoule correspond à une augmentation d'entropie.

1.1 Entropie, désordre et "mort thermique"

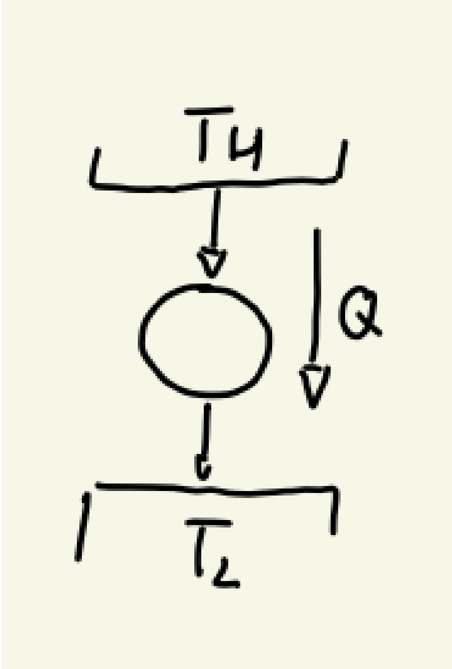
Comme illustré sur la figure de gauche ci-dessous, l'inégalité $\Delta S > 0$ nous indique la vraie séquence temporelles des images.

De plus, comme illustré par le cartoon ci-dessous, tous les phénomènes naturels correspondent à une augmentation de l'entropie et ceci correspond à une augmentation du désordre du système. Nous allons maintenant voir que cette augmentation correspond aussi à une perte de capacité de travail.

Chaleur indisponible et *mort thermique*

Nous démontrons que la quantité de chaleur qui est rendue indisponible pour effectuer un travail net vaut $Q_{\text{ind.}} = T_L \Delta S_{\text{tot}}$, où T_L est la plus basse température atteinte lors du processus et ΔS_{tot} est la variation totale d'entropie de l'Univers pendant le processus.

Considérons un cycle qui opère entre deux températures T_H et T_L et qui transfère une quantité de chaleur Q entre ces deux réservoirs, comme illustré ci-dessous :



Calculons le changement d'entropie :
- Le réservoir chaud donne de la chaleur : $Q < 0$, donc $\Delta S_H = -\frac{Q}{T_H}$.
- Le réservoir froid reçoit la chaleur Q donc $\Delta S_L = \frac{Q}{T_L}$.
- La variation d'entropie sur le cycle est nulle puisque c'est une variable d'état.

Donc le changement d'entropie totale peut être calculée comme :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \cancel{\Delta S_{\text{cycle}}} + \Delta S_H + \Delta S_L = Q\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}\right),$$

en multipliant par T_L, on obtient :

$$T_L \Delta S_{\text{tot}} = Q\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}\right) T_L = Q\left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right).$$

Mais $Q\left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right)$ est le travail maximum d'un cycle de Carnot qui fonctionne entre T_H et T_L en prenant la chaleur Q du réservoir à T_H, donc :

$$W_{\text{max.}} = \eta_{\text{Carnot}} Q = T_L \Delta S_{\text{tot}}.$$

Donc tout processus qui génère de l'entropie en transférant de la chaleur de T_H à T_L rend cette chaleur indisponible pour faire le maximum du travail potentiel.

Par exemple, chaud et froid se mélangent et ceci empêche les moteurs thermiques, qui ont besoin d'une source chaude et d'une source froide (deuxième principe), de fonctionner. Rappelons-nous de l'oiseau buveur : quand la source chaude (environnement) est à la même température que la source froide (eau qui s'évapore), l'oiseau ne fonctionne plus et arrête de basculer (donc de produire du travail mécanique). Le même raisonnement peut s'appliquer à l'Univers, dans lequel l'entropie augmente de façon continue. Tôt ou tard, il y aura une situation dans laquelle l'entropie est maximale et aucun travail sera possible. Tous les échanges thermiques ne seront plus possibles : *mort thermique*.

Question : Et si l'Univers n'est pas fini ?

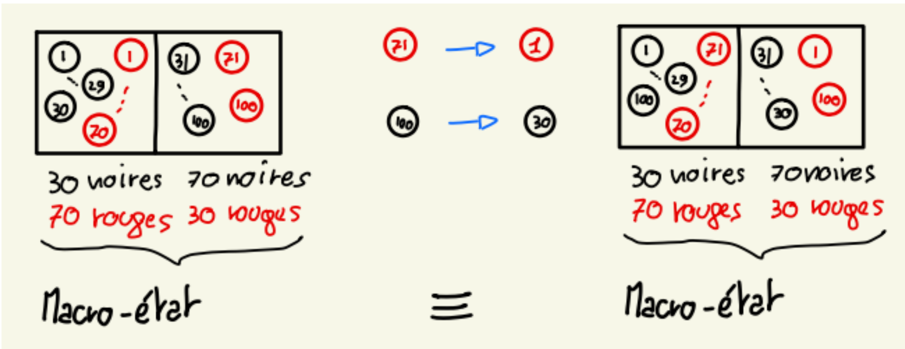
Entropie, ordre et désordre

Le concept d'entropie semble être très abstrait, mais en réalité, on peut le lier aux concepts bien plus communs d'ordre et du désordre. Les processus réels sont irréversibles et correspondent à des passages/transitions d'un état ordonné à un état moins ordonné. Par exemple, la tasse (état ordonné) tombe et se casse en morceaux (état désordonné). Autre exemple, le cube de glace (cristaux $\equiv$ état ordonné) subit une transition de phase en formant de l'eau (état moins ordonné) et en augmentant l'entropie. En résumé, le deuxième principe nous indique que les systèmes ont la tendance à aller vers des états de désordre et on peut donc voir l'entropie comme mesure du désordre.

Un exemple de système très ordonné est l'ensemble des molécules complexes qui forment l'ADN et donc la vie ! Mais si l'entropie augmente tout le temps, comment peuvent survivre les êtres vivants dans leur état très ordonné ? Grâce au métabolisme qui n'est pas seulement un échange de matière et d'énergie mais aussi un échange d'entropie. L'échange d'entropie est fondamental pour maintenir un système ordonné. Chaque être vivant (si isolé) aurait la tendance à augmenter son entropie et donc à se dégrader à un état désordonné. La seule possibilité est de prendre de l'environnement (puisque l'être vivant n'est pas isolé) l'entropie négative en augmentant encore plus l'entropie de l'Univers.

1.2 Interprétation statistique de l'entropie

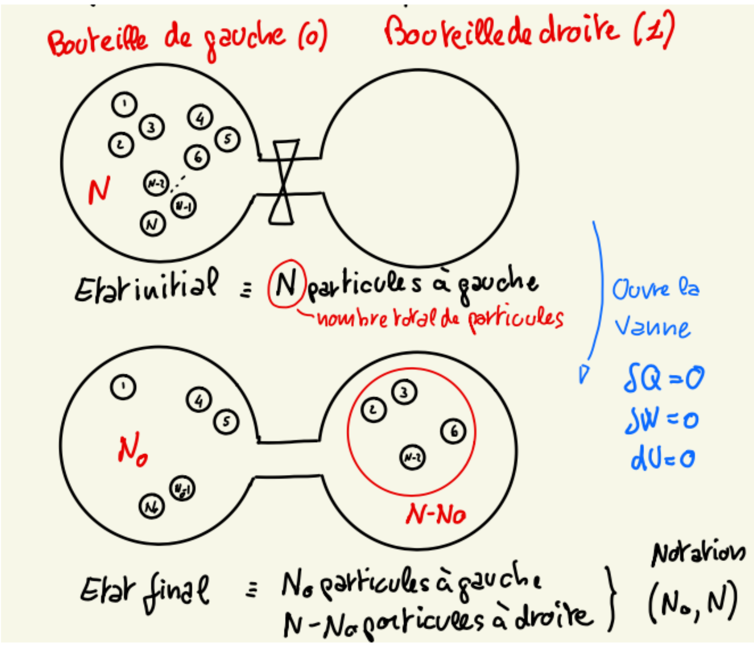
Nous introduisons le concept de micro-état comme l'ensemble des détails microscopiques d'une particule i "individuelle" comme sa position $\overline{x_i}$ ou sa vitesse $\overline{v_i}$ et le concept de macro-état comme l'ensemble des propriétés macroscopiques d'un système comme la pression, le volume et la température. Avec ces "définitions", on peut admettre que plusieurs micro-états peuvent décrire un même macro-état, comme illustré dans la figure ci-dessous où en échangeant une bille rouge et une bille noire entre les parties gauche et droite, le macro-état reste inchangé mais le micro-état est différent !



Voici un autre exemple. Nous avons 4 pièces de monnaie et on tire chaque pièce à pile ($\equiv 0$) ou face ($\equiv 1$) et on regarde le résultat. Combien de macro- et micro-états possibles ?

Macro-état Σ	Micro-états possibles	Nombre de micro-états
$4 \times$ "1" et $0 \times$ "0"	(1111)	1
$3 \times$ "1" et $1 \times$ "0"	(1110), (1101), (1011), (0111)	4
$2 \times$ "1" et $2 \times$ "0"	(1100), (1001), (1010), (0101), (0110), (0011)	6
$1 \times$ "1" et $1 \times$ "0"	(0001), (0010), (0100), (1000)	4
$0 \times$ "1" et $4 \times$ "0"	(0000)	1

Le nombre de macro-état est 5 tandis que le nombre de micro-état est 16= 2^4. Comme les pièces ne sont pas truquées, chacun des micro-états a la même probabilité. Donc, sur quel macro-état voulez-vous parier ? Evidemment sur le macro-état pour lequel un maximum de micro-états sont possibles donc "2×piles et 2×faces".
Un autre exemple est la détente adiabatique (irréversible) de Joule illustrée ci-dessous. Dans cette expérience, chaque particule peut être décrite pas un état binaire : "A gauche" ou "A droite".

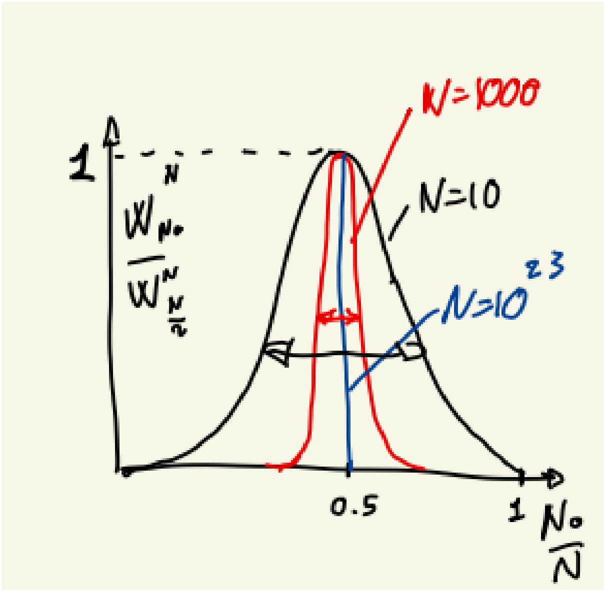


On ne s'intéresse pas à savoir si la particule #27543 est à gauche ou à droite (micro-état) mais plutôt combien sont à gauche et combien sont à droite (macro-état). Pour la détente de Joule, l'intuition nous dit que de l'état initial (N,N) : "N particules à gauche sur N particules au total", on va arriver à l'état final ($\frac{N}{2}$, N) : "la moitié des particules à gauche". Comment calculer ceci ? Commençons d'abord par introduire la multiplicité de la configuration [1] $W_{N_0}^{N}$ qui par définition, dans notre cas, est le nombre de micro-états avec N_0 particules à gauche sur un total de N. Calculons la multiplicité de la configuration "N_0 particules à gauche, noté '0'"

N	Macro-état Σ	Micro-états	Configuration	$W_{N_0}^{N}$	# total
2	#0	(00)	(2,2)	1	4=2^2
	#1	(10), (01)	(1,2)	2	
	#2	(11)	(0,2)	1	
3	#0	(000)	(3,3)	1	16=2^3
	#1	(110), (101), (011)	(2,3)	3	
	#2	(110), (101), (011)	(2,3)	3	
	#3	(111)	(0,3)	1	
4	#0	(1111)	(0,4)	1	16=2^4
	#1	(1110), (1101), (1011), (0111)	(1,4)	4	
	#2	(1100), (1001), (1010), (0101), (0110), (0011)	(2,4)	6	
	# 3	(0001), (0010), (0100), (1000)	(3,4)	4	
	#4	(0000)	(4,4)	1	
etc...					

1. Dans une configuration non binaire, cette quantité est notée Ω

Donc en général, la probabilité d'un macro-état est $\frac{W^N_{N_0}}{2^N}$. La probabilité de n'avoir que des "1" ou que des "0" décroit très rapidement avec N : $\frac{1}{2^N} \to 0$ quand $N \to \infty$ puisque $W^N_N = W^N_0 = 1$. La probabilité d'avoir un état très ordonné (que des "1" par exemple) tend vers 0 lorsque N est très grand tandis que la situation de moindre ordre (50 :50) devient très vite la plus probable comme illustré sur la figure ci-dessous.



Formule générale de $W^N_{N_0}$

Considérons $N = 100$ pièces de monnaie avec le côté "face" visible. On va retourner N_0 pièces du côté "pile" (noté "0"). Le nombre total de micro-états est 2^{100} et le nombre de macro-états est 101. Considérons maintenant les 4 premiers macro-état :

— Etat 0×"pile" : aucune pièce n'a été retournée : $W^{100}_0 = 1$.

— Etat 1×"pile" : 1 seule pièce a été retourné côté "pile" : il y a 100 possibilités de choisir 1 pièce parmi les 100 disponibles.

— Etat 2×"pile" : 2 pièces sont retournées côté "pile" : combien de possibilités de choisir 2 pièces parmi 100 à retourner ? Pour la première pièce retournée, il existe 100 possibilités et donc pour la deuxième pièce à retouner il ne reste plus que 99 possibilités. Mais pour ne pas compter à double, il faut diviser par 2. On a donc $W^{100}_2 = \frac{100\times 99}{2}$.

— Etat 3×"pile" : 3 pièces sont retournées parmi 100 : 100 choix pour la première, 99 pour la deuxième et 98 pour la troisième. Mais attention, chaque triplet peut être chois de différentes façons : 3 possibilités pour la première pièce à tourner et pour chacune de ces possibilités, 2 possibilités pour tourner la 2ème pièce. Donc le nombre de triplets distincts est donc : $W^{100}_3 = \frac{100\times 99\times 98}{3\times 2}$.

— On trouve ainsi la règle générale pour le coefficient binomial

$$W^1_{N_0}00 = \frac{100 \times 99 \times ... \times (100 - N_0 + 1)}{N_0 \times N_0 - 1 \times ... \times 2 \times 1} = \frac{\frac{100!}{(100-N_0)!}}{N_0!} = \frac{100!}{(100 - N_0)!N_0!},$$

où l'on a introduit la notation factorielle " !".

On peut encore plus généraliser pour N pièces au lieu de 100 :

$$W^N_{N_0} = \frac{N!}{N_0!(N - N_0)!} = \binom{N}{N_0}$$

La multiplicité du macro-état avec $N_0\times$"pile" correspond au nombre de possibilités de choisir N_0 objects parmi un total de N objets, sans considérer l'ordre. Par exemple, pour $N=3$ et $N_0=2$, on obtient $W_2^3=\frac{3!}{2!(3-2)!}=3$ et pour $N=4$ et $N_0=3$, $W_3^4=\frac{4!}{3!(4-3)!}=4$. On remarquera également que $W_N^N=\frac{N!}{N!(N-N)!}=W_0^N=\frac{N!}{0!(N-0)!}=1$ et aussi que $W_{N-1}^N=W_1^N=N$.

Probabilité maximale

Intéressons nous maintenant à une question importante : quel est le maximum de $W_{N_0}^N$ qui désigne la configuration la plus problable ? Nous devons trouver le maximum de $W_{N_0}^N=\Omega$, ou pour simplifier le calcul de $\ln(\Omega)$. Or trouver un extremum revient à dire que la dérivée à ce point-là est nulle :

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln(\Omega)}{dN_0} &= \frac{d}{dN_0}\left\{\ln\left(\frac{N!}{N_0!(N-N_0)!}\right)\right\}=\frac{d}{dN_0}\left\{\ln(N!)-\ln(N_0!)-\ln((N-N_0)!)\right\}\\
&= -\frac{d}{dN_0}\left\{\ln(N_0)!-\ln((N-N_0)!)\right\}\\
&= -\frac{d}{dN_0}\left\{N_0\ln N_0-\cancel{N_0}+(N-N_0)\ln(N-N_0)-(N-\cancel{N_0})\right\}\\
&= -\frac{d}{dN_0}\left\{N_0\ln N_0+(N-N_0)\ln(N-N_0)\right\}\\
&= -\left\{\ln N_0+\frac{\cancel{N_0}}{\cancel{N_0}}-\ln(N-N_0)-\cancel{\frac{N-N_0}{N-N_0}}\right\}=-\ln N_0+\ln(N-N_0)\\
&= 0,
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé la formule de Stirling [2] : $\ln(n!)\to n\ln n-n$ quand $n\to\infty$. Le maximum correspond à l'annulation de la dérivée donc

$$\ln N=\ln(N-N_0)\Leftrightarrow N_0=N-N_0 \quad\Rightarrow\quad N_0=\frac{N}{2}.$$

L'état le plus probable correspond à l'état avec la moitié des par particules à droite et l'autre moitié à gauche, ce qui correspond au macro-état le plus désordonné. Si on remplace cette valeur dans l'expression du coefficient binomial et en utilisant une autre formule de Stirling $n!\simeq\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$, on obtient :

$$\Omega_{\max}=W_{N/2}^N\simeq\sqrt{\frac{2}{\pi N}}2^N$$

qui augmente rapidement avec N et la probabilité

$$\frac{\Omega_{\max}}{2^N}=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}.$$

2. Pas Robert, celui du cycle ! Mais James, un mathématicien écossais du 18ème siècle