



 **SWISS
PLASMA
CENTER**

Faculté des Sciences de Base
Section de physique

Physique Générale II

Définition statistique de l'entropie

Notes de cours du 07 mai 2020

Prof. Ivo Furno

PPB 119
1015 Lausanne
Switzerland

Editées par Benoît Labit
mis à jour le 2020-05-05 à 15:31:05

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

1.1	Définition statistique	3
1.2	La "vraie raison" du deuxième principe de la thermodynamique	4
1.3	Zéro de l'entropie	4

Définition statistique de l'entropie

1.1 Définition statistique

Dans la leçon précédente, nous avons étudié la détente de Joule d'un point de vue statistique et nous avons montré que la "recette" pour décrire ce processus d'expansion réside dans le calcul de la quantité $W_{N_0}^N$. On est donc intéressé maintenant à trouver une quantité, liée à $W_{N_0}^N$, qui soit une variable d'état et qui quantifie le fait que certains macro-états sont plus probables que d'autres.

On pourrait prendre directement $W_{N_0}^N$ mais ce ne serait pas très pratique puisque on aurait affaire à de très grands nombres ni très intuitif puisque pour deux systèmes A et B, avec deux probabilités (ou deux poids) Ω_A et Ω_B , la probabilité du système "A+B" serait le produit $\Omega_A \times \Omega_B$. On cherche donc une grandeur extensive (comme l'entropie) dont la valeur totale serait la somme des valeurs individuelles. Réponse : $\ln(\Omega)$.

On définit donc l'entropie du point de vue microscopique comme :

$$S_{\text{micro.}} = \text{const.} \times \ln(\Omega).$$

Pour nos exemples à choix binaire ("pile" ou "face"), $S_{\text{micro.}} = \text{const.} \times \ln(W_{N_0}^N)$. Cette quantité est une mesure de la multiplicité, du degré de désordre ou de la probabilité d'un macro-état. L'évolution naturelle des systèmes tend à augmenter $S_{\text{micro.}}$, définie à une constante près que l'on va identifier plus tard.

Examinons les conséquences de cette définition dans le cas de la détente de Joule et montrons que $S_{\text{micro.}}$ à la même valeur que l'entropie à une constante près, définie comme $\Delta S = \int_{\text{rev.}} \frac{\delta Q}{T}$ ou $dS = \frac{\delta Q}{T} \big|_{\text{rev.}}$. Nous avons montré que la variation d'entropie pour la détente de Joule, du point de vue macroscopique, s'exprime comme :

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} \right) = nR \ln(2) = Nk_B \ln(2),$$

où n est le nombre de moles, N le nombre de molécules et k_B la constante de Boltzmann. Calculons ΔS_{micro} à partir de la définition ci-dessus :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{micro}} &= S_{\text{micro.}}^{\text{final}} - S_{\text{micro.}}^{\text{initial}} = \text{const.} \times \left[\ln(W_{N/2}^N) - \underbrace{\ln \left(\underbrace{W_N^N}_{=1} \right)}_{=0} \right] \\ &= \text{const.} \times \ln \left(\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \times \left(N - \frac{N}{2}\right)!} \right) = \text{const.} \times \ln \left(\frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} \right) \\ &= \text{const.} \times \left[\ln(N!) - 2 \ln \left(\frac{N}{2}! \right) \right]. \end{aligned}$$

En utilisant les formules de Stirling pour $N \rightarrow \infty$, on obtient :

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{micro}} &= \text{const.} \times \left[N \ln(N) - N - 2 \frac{N}{2} \ln\left(\frac{N}{2}\right) + 2 \frac{N}{2} \right] \\ &= \text{const.} \times [N \ln(N) - N \ln(N) + N \ln(2)] \\ &= \text{const.} \times \ln(2).\end{aligned}$$

On identifie const. comme étant la constante de Boltzmann k_B et donc $\Delta S_{\text{micro.}} = \Delta S$ et

$$S_{\text{micro.}} = k_B \ln(\Omega).$$

Remarque : On aurait pu éviter le calcul de $\Delta S_{\text{micro.}}$ en observant que, pour N fixe, la probabilité (ou le nombre de micro-états) est proportionnelle au rapport des volumes. Par exemple, si on double le volume, le nombre de positions possibles pour une particule donnée double aussi donc

$$\Delta S_{\text{micro.}} = \text{const.} \times \ln\left(\frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}\right)^N = \text{const.} \times N \ln(2),$$

où l'exposant N indique qu'il y a N particules.

1.2 La "vraie raison" du deuxième principe de la thermodynamique

Nous avons vu que le deuxième principe s'exprime simplement comme $\Delta S \geq 0$, mais aussi que l'entropie est définie comme $S \propto \ln(\text{probabilité d'un macro-état})$. Donc les processus qui arrivent naturellement sont les plus probables ! Autrement dit, la nature tend à maximiser la probabilité !

Pourquoi les processus les "moins probables" ne semblent **jamais** arriver dans la nature ? Par exemple, tout le gaz reste dans une seule bouteille dans la détente de Joule. Et bien pour la même raison pour laquelle nous ne sommes pas bousculés de gauche à droite par les collisions avec les molécules d'air. C'est le grand nombre de particules ($\mathcal{N}_A = 6 \times 10^{23}$) en jeu qui rend la probabilité des événements "rares" tellement petite qu'on peut dire qu'en réalité ils n'arrivent jamais. Par exemple, la probabilité que 100 tirages à pile ou face donnent *tous* "pile" est $\frac{1}{2^{100}}$. Je dois donc lancer en moyenne 2^{100} fois ma pièce pour obtenir ce macro-état. En supposant que je fais un lancer chaque 0.1s, il me faudra $0.1 \times 2^{100} \simeq 4 \times 10^{21}$ années \gg âge de l'Univers !! On peut donc dire que cet événement n'arrive jamais ! Par contre, la probabilité d'obtenir "50 piles et 50 faces" est de $\frac{1 \times 10^{29}}{12.7 \times 10^{29}} \simeq 10\%$ et peut donc être obtenu en 1 seconde. Imaginez le même exercice avec $N = \mathcal{N}_A$!

1.3 Zéro de l'entropie

L'entropie est définie à une constante près et en général on calcule des différences d'entropie. Comment donc définir une valeur absolue de S ? Il nous faut une valeur de référence. Reprenons la définition statistique de l'entropie $S = k_B \ln(\Omega)$. On voit que S vaut 0 si $\Omega = 1$, i.e. si à un macro-état ne correspond qu'un seul micro-état (tout le gaz d'un côté dans la détente de Joule,

par exemple). Pour que toutes les molécules soient "figées" dans un seul état, elles ne doivent pas bouger ($T = 0$). Donc

$S = 0 \Leftrightarrow T = 0 \text{ K}$ principe de Nerst ou troisième principe de la thermodynamique,

du nom de Walther Hermann Nernst, physicien et chimiste allemand, lauréat du prix Nobel de chimie de 1920. Le troisième principe de la thermodynamique fixe donc la valeur de S . Pour rappel, le principe 0 définit T , le premier principe définit U et le deuxième principe définit S .

Remarques :

- Avec le troisième principe, on évite la difficulté mathématique liée à la définition de S ($dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rev.}}$) quand $T \rightarrow 0$: plus T est petit, plus dS est petite aussi !
- On pourrait définir la température à partir de l'entropie $T \equiv \frac{\delta Q}{dS} \Big|_{\text{rev.}}$.