Approche documentaire : interpréter qualitativement l'entropie en terme de désordre en s'appuyant sur la formule de Boltzmann.

Bréal, Super manuel de physique, Sup MPSI-PCSI-PTSI, Majou

L'entropie est une mesure du désordre

Une interprétation de l'entropie fait appel à des notions de physique statistique. Illustrons-la sommairement en étudiant l'aspect microscopique de la détente de Joule Gay-Lussac. Au cours de cette détente, un gaz vient occuper une zone initialement vide : ses particules se répartissent ainsi entre deux compartiments, figure 30. Si ceux-ci ont des volumes égaux, les particules se placent pour moitié à gauche et pour moitié à droite.

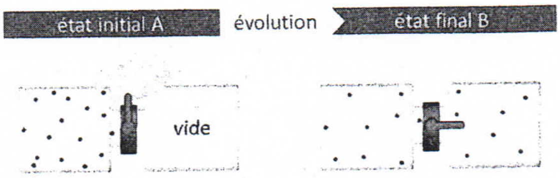

Fig 30. Lors de la détente de Joule Gay-Lussac, les particules initialement présentes dans l'un des compartiments de l'enceinte se répartissent équitablement entre les deux.

Cette répartition n'est cependant pas impérative : elle résulte du mouvement d'agitation thermique, qui amène aléatoirement chaque particule à passer d'un côté à l'autre. À un instant donné, il n'est pas impossible de trouver un excès de particules dans l'un des compartiments, voire de les y trouver toutes ! Pour autant, nous avons le sentiment intuitif que cette situation est extrêmement improbable ; à l'échelle macroscopique, nous n'observons jamais le retour du gaz dans l'un des compartiments. Examinons un gaz de quatre particules.

• *Macro-états*

À l'issue de la détente, cinq répartitions peuvent être envisagées, selon le nombre de particules qui se trouvent de chaque côté. Ces répartitions sont des **macro-états** que nous noterons {4 – 0}, {3 – 1}, {2 – 2}, {1 – 3} et {0 – 4}. Pour décrire un macro-état, nous considérons des particules indiscernables : nous pouvons en échanger deux sans que cela ne modifie le macro-état considéré.

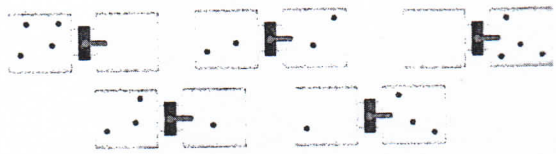

Fig 31. À l'issue de la détente, on dénombre cinq macroétats distincts contre un seul dans l'état initial (toutes les particules se trouvaient dans le compartiment de gauche.

• *Micro-états*

Inversement, nous pouvons décider d'identifier toutes les particules en leur attribuant une couleur. Dans ces conditions, les configurations sont appelées **micro-états** et sont beaucoup plus nombreuses : chacune des N particules a deux façons de se placer et cela, indépendamment des autres. Nous dénombrons 2^N micro-états, soit seize pour un système de quatre particules. L'hypothèse **microcanonique** consiste à considérer que tous ces micro-états ont la même probabilité de réalisation.

Hypothèse microcanonique

Tous les micro-états d'un système thermodynamique sont équiprobables.

• *Description statistique de l'équilibre*

Un macro-état est réalisé par un ou plusieurs micro-états. Pour la détente de Joule Gay-Lussac, un seul micro-état conduit au macro-état {4 – 0}, contre six qui aboutissent au macro-état {2 – 2}. En triant les micro-états en fonction du macro-état auquel ils sont associés, nous obtenons la représentation de la figure 32. À l'échelle macroscopique, seule la répartition globale des particules est perceptible : le macro-état associé au plus grand nombre de micro-états est celui qui est statistiquement le plus observé. Pour quatre particules, l'état d'équilibre observé à l'issue de la détente de Joules Gay-Lussac est le macro-état {2 – 2}.

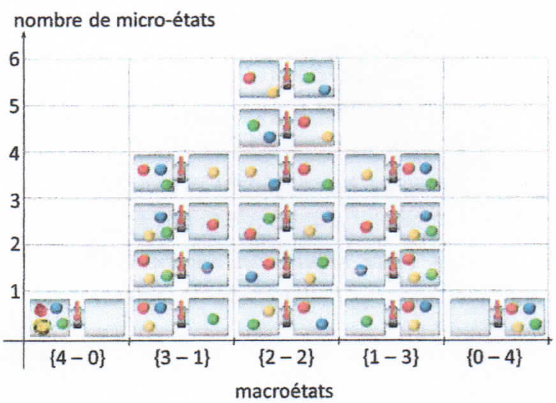

Fig 32. La répartition aléatoire de quatre billes dans deux compartiments conduit à seize micro-états (en distinguant les billes) pour cinq macro-états (sans les distinguer).

Détermination du macro-état le plus probable

- Le **nombre de complexion** Ω d'un macro-état est le nombre de micro-états qui y conduisent.
- Le **macro-état le plus probable** est celui dont le nombre de complexion est maximal.

La classification des micro-états fait apparaître une distribution en cloche dont le maximum est obtenu pour le macro-état$\left\{\frac{N}{2}-\frac{N}{2}\right\}$. En augmentant le nombre de particules, cette courbe devient de plus en plus piquée autour de la valeur centrale. Pour un système thermodynamique de 10^{24} particules, l'immense majorité des micro-états conduit au macro-état central ou à ses proches voisins. La figure 33 montre l'évolution de la répartition avec le nombre de particules : la largeur du pic central décroit quand N augmente.

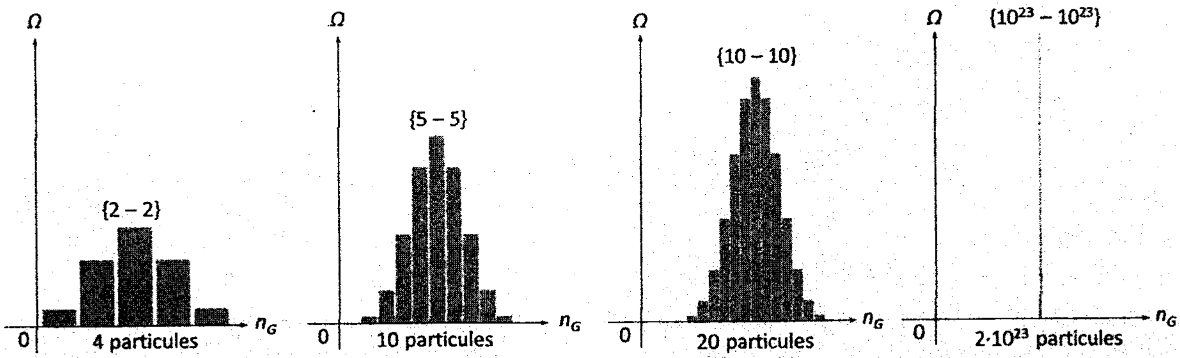

Fig 33. **Lorsque l'on augmente le nombre de particules dans l'enceinte, le diagramme donnant le nombre de complexion associé à chaque macro-état devient de plus en plus piqué autour de la distribution la plus probable.**

• *INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE*

Le physicien autrichien Ludwig Boltzmann a proposé à la fin du XIX^{e} siècle une formule de l'entropie fondée sur un traitement statistique des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. L'entropie d'un système dans un macro-état donné est liée à son nombre de complexion.

$$S = k_B \ln \Omega$$

Appliquons cette formule au cas de la détente de Joule Gay-Lussac, en considérant un très grand nombre de particules, de l'ordre de 10^{24}.

- Avant la transformation, nous calculons une entropie nulle ; il n'y a en effet qu'un seul micro-état qui conduise à un gaz confiné dans l'enceinte de gauche : $\Omega_{initial} = 1$ soit $S_{initial} = \mathbf{0}$.
- Après la détente, les particules se trouvent dans le macro-état $\left\{\frac{N}{2}-\frac{N}{2}\right\}$ ou dans un état relativement proche, car un écart de 10^6 particules entre les deux compartiments est encore réalisé par un nombre significatif de micro-états. Compte tenu du nombre de particules, le macro-état le plus probable et ses proches voisins réunissent presque tous les micro-états : le nombre de complexion qui leur est associé est proche de 2^N.

Cela revient à dire que les macro-états dissymétriques, à savoir ceux qui impliquent un écart significatif de population, représentent une proportion négligeable de l'ensemble des micro-états.

En utilisant cette expression approchée dans la formule de Boltzmann, nous obtenons l'expression de l'entropie du gaz parfait à l'issue de la détente de Joule Gay-Lussac.

$$\Omega_{final} \simeq 2^N \qquad \text{soit :} \quad S_{final} = k_B \ln\left(2^N\right) = k_B N \ln 2$$

Le nombre de particules N s'exprime à partir du nombre d'Avogadro et du nombre de moles n. Nous reconnaissons alors le produit $\mathcal{N}_A\, k_B$ égal à la constante des gaz parfaits. La variation d'entropie au cours de la détente devient :

$$S_{final} = k_B\left(\mathcal{N}_A n\right)\ln(2) = n\left(\mathcal{N}_A k_B\right)\ln(2) \quad \Rightarrow \quad S_{final} = nR\ln(2)$$

C'est une expression analogue à celle que nous avons établie au paragraphe , à condition de choisir un volume final double du volume initial. Cette condition est en accord avec l'hypothèse qu'une particule a autant de chance de se trouver dans le compartiment de droite que dans celui de gauche. L'entropie s'interprète comme une mesure du désordre.