

II - ENTROPIE STATISTIQUE

1 – Entropie thermodynamique :

1°) pourquoi l'entropie ?

Le premier principe de la thermodynamique assure la conservation de l'énergie (travail et chaleur) lors d'un transfert entre deux systèmes ; il ne nous dit pas dans quel sens s'effectue ce transfert .

Par exemple, il dit seulement que l'énergie cédée par un système est égale à celle reçue par l'autre ; il ne dit pas si le transfert de chaleur s'effectue du corps froid vers le corps chaud ou du corps chaud vers le corps froid. C'est le second principe, à travers l'introduction de l'entropie, qui nous dit que la chaleur se transmet du corps chaud vers le corps froid et qui donne donc le sens d'évolution des systèmes, en accord avec l'observation expérimentale.

2°) Définition :

Introduite par Clausius, l'entropie S est une fonction d'état telle que sa variation infinitésimale lors de l'évolution d'un système est :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

où dQ est la variation quantité de chaleur du système à la température T .

Pour une variation finie $\Delta S = S_f - S_i$ (S_f entropie finale, S_i entropie initiale), nous avons :

$\Delta S = 0$ pour une transformation réversible du système (transformation pendant laquelle le système reste continuellement en équilibre)

$\Delta S > 0$ pour une transformation irréversible du système (transformation pour laquelle seuls les états initial et final sont des états d'équilibre). L'entropie ne peut alors qu'augmenter.

Exemple :

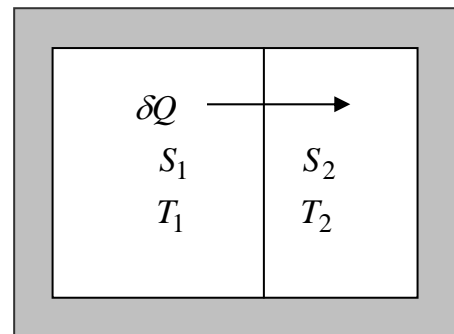
Considérons un système isolé formé de deux sous-systèmes S_1 et S_2 aux températures T_1 et T_2 , respectivement. Supposons qu'une quantité de chaleur infinitésimale δQ (algébrique) passe de S_1 à S_2 . La variation d'entropie du système est alors :

$$\delta S = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$$

Le fait que l'entropie ne peut qu'augmenter ($\delta S > 0$) implique que :

- i) si $T_1 > T_2$ il faut $\delta Q > 0$. Le corps S_1 est plus chaud ; il cède de la chaleur au corps S_2 .
- ii) si $T_1 < T_2$ il faut $\delta Q < 0$. Le corps S_2 est plus chaud ; il cède de la chaleur au corps S_1 .

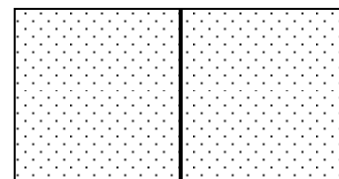
On voit que , dans chaque cas, le second principe impose que la chaleur passe du corps chaud au corps froid.



2 - Evolution d'un système :

1°) Système en équilibre :

Considérons un gaz parfait en équilibre, formé de N particules dans une boîte de volume V . Partageons mentalement la boîte en deux parties égales. Chaque particule se déplace continuellement dans la boîte. Comme aucune partie de la boîte n'est privilégiée, la particule peut se trouver dans la moitié de droite avec une probabilité $1/2$ ou dans la moitié gauche avec la même probabilité. Une particule a deux possibilités : se trouver dans la moitié droite

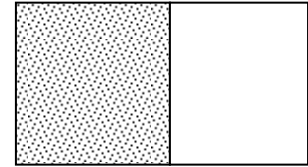


ou dans la moitié gauche. Pour N particules, nous avons 2^N possibilités. Ces 2^N possibilités ou états microscopiques sont toutes équiprobables.

L'équilibre est atteint lorsque nous avons $N/2$ particules à droite et $N/2$ particules à gauche. Le nombre de manières de réaliser cette configuration est $C_N^{N/2}$; c'est cette configuration qui est réalisée par un nombre maximum de possibilités. C'est une situation où la distribution des particules dans la boîte est homogène .

2°) Système hors d'équilibre :

Considérons le gaz parfait précédent. A l'aide d'une paroi mobile, nous poussons toutes les particules vers la droite puis nous enlevons cette paroi. Le système n'est plus alors en équilibre , mais il va évoluer vers une situation d'équilibre où les particules sont distribuées de manière uniforme dans le volume total. Les particules vont passer progressivement à droite jusqu'à obtenir un état d'équilibre. Ce système étant isolé, tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables. La probabilité d'un état macroscopique est donc proportionnelle au nombre d'états microscopiques qui le réalisent.



$$W = 1$$

A l'état initial, le nombre de configurations est $W = 1$. Quand une particule passe à droite, le nombre de configurations est $W = N = C_N^1$. Quand nous avons deux particules à droite, le nombre de configurations est $W = \frac{N(N-1)}{2} = C_N^2$... et ainsi de suite, jusqu'à obtenir la distribution d'équilibre (qui est donc réalisée par le nombre de configurations maximal).

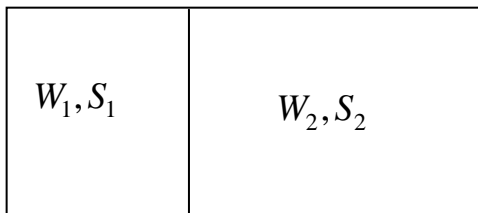
Le système va donc évoluer vers l'état macroscopique le plus probable qui est celui qui est réalisé par le plus grand nombre d'états microscopiques. D'autre part, nous savons, en thermodynamique, qu'un système isolé évolue vers une situation d'équilibre où son entropie est maximale. Il existe donc une relation entre l'entropie S du système dans un état macroscopique et le nombre d'états microscopiques W qui réalisent cet état, relation que nous pouvons écrire sous la forme :

$$S = f(W)$$

3 – Entropie statistique :

1°) Expression de S :

La relation précédente étant posée, on peut définir la fonction f en considérant le système suivant, formé de deux systèmes isolés : l'un d'entropie S_1 , de nombre de configurations W_1 , l'autre d'entropie S_2 , de nombre de configurations W_2 .



On considère la réunion des deux systèmes : l'entropie totale vaut $(S_1 + S_2)$ et le nombre de configurations total $(W_1 \times W_2)$. La fonction f doit donc satisfaire la relation :

$$f(W_1 \times W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

Cette relation est vérifiée par la fonction logarithme et on écrit donc:

$$S = k \text{Log}(W)$$

où k est la constante de Boltzmann ; elle vaut :

$$k = 1,38.10^{-23} \text{ joule / degré}$$

Cette constante a été introduite pour donner à l'entropie statistique les mêmes unités que l'entropie thermodynamique. La relation précédente de S a été proposée en 1872 par le physicien autrichien Ludwig Boltzmann (1844-1906).

Cette expression de l'entropie appelle deux remarques :

- i) pour déterminer l'entropie, il faut connaître le nombre d'états microscopiques accessibles au système et donc le comportement du système au niveau microscopique.
- ii) l'entropie augmente quand le nombre d'états microscopiques accessibles W augmente. Mais quand W augmente, les désordre du système augmente : l'entropie statistique est donc une mesure du désordre du système.

En fait, l'expression générale de l'entropie, telle que proposée par Gibbs (1910), est :

$$S = -k \sum_i p_i \text{Log}(p_i)$$

où la sommation s'effectue sur les états i du système, de probabilités p_i .

Lorsque l'on a W états équiprobables (système isolé), on a :

$$p_i = \frac{1}{W}$$

On retrouve l'expression donnée par Boltzmann, qui est donc un cas particulier.

2°) Troisième principe de la Thermodynamique :

Il énonce que : Au zéro absolu, l'entropie d'une substance pure, liquide ou sous forme de cristal ordonné, est nulle.

Ce principe peut être compris dans le cadre de l'expression précédente de S car, au zéro absolu, le système est dans un seul état possible ($W = 1$) et donc son entropie est nulle.

4 – Grandeurs thermodynamiques :

Pour chaque état macroscopique d'un système, la connaissance de l'entropie S est déterminée par le nombre de configurations ou probabilité thermodynamique W ; l'équilibre du système est caractérisé par un maximum de W avec les contraintes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i N_i = N \\ \sum_i E_i N_i = E \end{array} \right.$$

où N est le nombre total de particules et E l'énergie interne du système. W est une fonction de $N, V, E \dots$ Et donc S est une fonction de ces grandeurs:

$$S = S(N, E, V, \dots)$$

Le premier principe de la thermodynamique nous permet d'écrire la variation d'énergie interne sous la forme ::

$$dE = dQ + dW + \mu dN$$

Ce qui conduit à :

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

où T est la température, P la pression, μ le potentiel chimique du système. Nous avons :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Nous voyons que la connaissance de S nous permet de déterminer les autres grandeurs thermodynamiques en écrivant :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} \quad P = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \quad \mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}$$

La connaissance de la fonction $S(N, V, E, \dots)$ permet donc de déduire les fonctions thermodynamiques T, P, μ, \dots

Considérons, par exemple, un gaz contenu dans un récipient isolé, séparé en deux parties par une cloison permettant seulement des échanges de chaleur.

i) L'énergie totale $E = E_1 + E_2$ est constante. L'équilibre du gaz est obtenu par la condition de maximum de l'entropie totale

$$S = S_1 + S_2 :$$

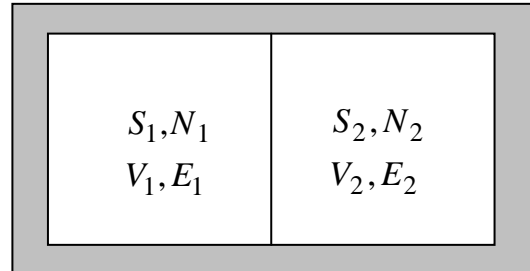
$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 = 0$$

Sachant que :

$$dE_1 + dE_2 = 0$$

L'équilibre est donc obtenu lorsque :

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2}$$



Cette relation est équivalente à l'égalité des températures des deux compartiments:

$$T_{1_{equ}} = T_{2_{equ}} .$$

ii) Si, maintenant, la cloison est mobile (tout en étant perméable à la chaleur), nous avons aussi variation du volume de chaque système, le volume total étant constant :

$$V = V_1 + V_2 = \text{constante}$$

et donc :

$$dV_1 + dV_2 = 0$$

Nous avons alors :

$$dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 = 0$$

Ceci peut s'écrire :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 = 0$$

Les variations dE_1 et dV_1 étant indépendantes, ceci conduit à :

$$T_{1_{equ}} = T_{2_{equ}}$$

et à

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right|_{E_1, N_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right|_{E_2, N_2}$$

Cette relation exprime l'égalité des pressions dans les deux compartiments, qui est donc obtenue lorsque la cloison est mobile :

$$P_{1_{equ}} = P_{2_{equ}} .$$

iii) Dans le cas où la cloison est perméable aux particules du gaz et à la chaleur, le nombre de particules dans chaque système peut varier, le nombre total de particules restant fixe :

$$N = N_1 + N_2 = \text{constante}$$

Ce qui donne :

$$dN_1 + dN_2 = 0$$

le maximum d'entropie est obtenu pour :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2 = 0$$

c'est à dire que :

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right) dN_1 = 0$$

Les variations dE_1 et dN_1 étant indépendantes, ceci conduit à :

$$T_{1_{equ}} = T_{2_{equ}}$$

et à :

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right|_{E_1, V_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{E_2, V_2} ,$$

relation qui exprime l'égalité des potentiels chimiques des systèmes 1 et 2 :

$$\mu_{1_{equ}} = \mu_{2_{equ}}$$