

Chapitre 6

Définition générale de l'entropie, quelques propriétés

6.1 L'entropie en théorie quantique

La théorie quantique est la seule acceptable pour décrire les phénomènes relevant du comportement microscopique des systèmes. Dans ce cadre, il apparaît qu'un système donné ne peut généralement occuper que certains micro-états correspondant à une quantification de l'énergie. Nous en avons vu un exemple au chapitre précédent. Soit alors un système pouvant occuper des micro-états repérés par un indice α , les énergies correspondantes étant notées E_α .

Les théories statistiques quantiques attribuent à chacun de ces états une probabilité a priori de réalisation notée p_α et définissent l'entropie du macro-état du système par

$$S = -k_B \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} \quad (6.1)$$

k_B étant ici encore la constante de Boltzmann. Cette définition de l'entropie rejoint celle de Shannon dans sa théorie de l'information élaborée vers 1947¹. Bien entendu, la loi de probabilité p_α dépend cruciallement des contraintes extérieures imposées au système. Il est intéressant de noter ici deux choses. D'une part, l'entropie ainsi définie est toujours positive ($p_\alpha \leq 1$). D'autre part, si le système ne peut se trouver que dans un seul micro-état, la probabilité de l'y trouver est bien sûr égale à 1, et son entropie est alors égale à 0. Cette dernière remarque suggère que l'expression adoptée ci-dessus pour l'entropie est bien adaptée pour donner une mesure du désordre qui peut régner à l'échelle microscopique au sein du système : à mesure que le nombre d'états accessibles est important, plus il y a de termes positifs dans l'expression de l'entropie, plus grande est donc celle-ci, et plus grand est alors le *manque d'information* sur l'état microscopique du système.

Supposons le système isolé. Selon le principe général qu'un système a tendance à occuper la totalité des états auxquels il peut accéder, son état d'équilibre macroscopique sera tout naturellement défini comme celui correspondant au *maximum d'entropie*. Soit p_α^e la loi de probabilité correspondante et $p_\alpha = p_\alpha^e + \delta p_\alpha$ une loi de probabilité infiniment voisine ($|\delta p_\alpha| \ll p_\alpha^e$) correspondant à un macro-état du système infiniment voisin de l'équilibre. L'écart, infinitésimal, entre les entropies correspondant à ces deux états est

$$\delta S = S(\{p_\alpha\}) - S(\{p_\alpha^e\})$$

Or, effectuant un développement limité jusqu'au second ordre, on a

1. Rechercher sur Google : "théorie de l'information de Shannon".

$$(p_\alpha^e + \delta p_\alpha) \ln(p_\alpha^e + \delta p_\alpha) \approx p_\alpha^e \ln p_\alpha^e + \delta p_\alpha (1 + \ln p_\alpha^e) + \frac{(\delta p_\alpha)^2}{2p_\alpha^e}$$

d'où

$$\delta S \approx -k_B \sum_\alpha \left[\delta p_\alpha (1 + \ln p_\alpha^e) + \frac{(\delta p_\alpha)^2}{2p_\alpha^e} \right] \quad (6.2)$$

Comme on a affaire à un extremum de l'entropie, le premier terme de ce développement, qui est linéaire suivant les variations δp_α , doit être nul, soit

$$\sum_\alpha \delta p_\alpha (1 + \ln p_\alpha^e) = 0 \quad (6.3)$$

Cependant, les variations δp_α ne sont pas toutes indépendantes, puisque, la somme des probabilités étant toujours égale à 1, on a

$$\sum_\alpha p_\alpha - \sum_\alpha p_\alpha^e = \sum_\alpha \delta p_\alpha = 1 - 1 = 0 \quad (6.4)$$

Pour simplifier, supposons que le nombre M de micro-états accessibles soit fini. La contrainte précédente nous permet de réexprimer par exemple δp_M comme

$$\delta p_M = - \sum_{\alpha=1}^{M-1} \delta p_\alpha \quad (6.5)$$

et par suite la condition d'extremum prend la forme

$$\sum_{\alpha=1}^{M-1} \delta p_\alpha (\ln p_\alpha^e - \ln p_M^e) = 0 \quad (6.6)$$

Dans cette nouvelle relation, les $M - 1$ variations δp_α doivent être considérées comme *indépendantes*. L'égalité n'est donc réalisée que si et seulement si on a

$$\ln p_\alpha^e = \ln p_M^e \text{ pour } \alpha = 1, \dots, M - 1 \quad (6.7)$$

soit

$$p_1^e = p_2^e = \dots = p_M^e \quad (6.8)$$

On retrouve ainsi le fait qu'à l'équilibre les micro-états se réalisent tous avec la même probabilité, qui, si $M = \Omega$ est leur nombre, est égale à

$$p^e = \frac{1}{\Omega} \quad (6.9)$$

L'entropie est alors

$$S^e = -k_B \sum_{\alpha=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega \quad (6.10)$$

et l'on retrouve la définition de l'entropie introduite au paragraphe 4.5.

Cette expression correspond à un *maximum* d'entropie. En effet, les termes du second ordre dans la variation d'entropie sont

$$\delta S \approx -k_B \sum_{\alpha} \frac{(\delta p_{\alpha})^2}{2p_{\alpha}^e} = -\frac{k_B \Omega}{2} \sum_{\alpha} (\delta p_{\alpha})^2 \quad (6.11)$$

et donc tous *négatifs*. S^e représente donc bien une valeur *maximum* et il s'agit d'un maximum absolu.

6.2 L'entropie comme mesure du désordre : un aspect

Nous avons déjà mentionné que l'évaluation de l'entropie d'un système permet de quantifier l'étendue du désordre qui y règne. Voici un aspect du sujet.

Considérons deux systèmes Σ_1 et Σ_2 pouvant exercer l'un sur l'autre une interaction. Cette interaction peut rendre compte d'une tendance à un certain ordre au sein du système global Σ constitué de Σ_1 et Σ_2 , surtout si elle est de nature attractive. Nous supposons l'ensemble Σ isolé du monde extérieur.

Les deux sous-systèmes peuvent chacun occuper des micro-états que nous repèrerons par l'indice α pour ceux de Σ_1 et par β pour ceux de Σ_2 . La probabilité de trouver le système global Σ dans un micro-état où Σ_1 est dans l'état α *et* Σ_2 dans l'état β est notée $p_{\alpha\beta}$. Nous noterons $p_{\alpha}^{(1)}$ la probabilité de trouver Σ_1 dans le micro-état α , quel que soit l'état de Σ_2 . De même, nous noterons $p_{\beta}^{(2)}$ la probabilité de trouver Σ_2 dans le micro-état β , quel que soit l'état de Σ_1 . Faisant appel aux probabilités conditionnelles, la probabilité de trouver Σ_1 dans l'état α sachant que Σ_2 est dans l'état β est

$$p_{\alpha|\beta} = \frac{p_{\alpha\beta}}{p_{\beta}^{(2)}} \quad (6.12)$$

et l'on a

$$\sum_{\alpha} p_{\alpha|\beta} = 1, \text{ soit } \sum_{\alpha} p_{\alpha\beta} = p_{\beta}^{(2)} \quad (6.13)$$

De même, la probabilité de trouver Σ_2 dans l'état β sachant que Σ_1 est dans l'état α est

$$p_{\beta|\alpha} = \frac{p_{\alpha\beta}}{p_{\alpha}^{(1)}} \quad (6.14)$$

et l'on a

$$\sum_{\beta} p_{\beta|\alpha} = 1, \text{ soit } \sum_{\beta} p_{\alpha\beta} = p_{\alpha}^{(1)} \quad (6.15)$$

On sait que si les deux systèmes sont *indépendants* on a alors $p_{\beta|\alpha} = p_{\beta}^{(2)}$, $p_{\alpha|\beta} = p_{\alpha}^{(1)}$, et

$$p_{\alpha\beta} = p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)} \quad (6.16)$$

Le rapport

$$C_{\alpha\beta} = \frac{p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)}}{p_{\alpha\beta}} \quad (6.17)$$

donne une mesure de la *corrélation* entre les deux systèmes Σ_1 et Σ_2 en interaction. Il vaut 1 s'ils ne sont pas corrélés, auquel cas correspond le plus grand désordre dans Σ .

Comme au paragraphe précédent, nous écrivons l'entropie de Σ sous la forme

$$S = -k_B \sum_{\alpha, \beta} p_{\alpha\beta} \ln p_{\alpha\beta} \quad (6.18)$$

Introduisons les entropies respectives S_1 et S_2 de Σ_1 et Σ_2 comme si ces systèmes étaient indépendants. On a

$$S_1 = -k_B \sum_{\alpha} p_{\alpha}^{(1)} \ln p_{\alpha}^{(1)} \quad \text{et} \quad S_2 = -k_B \sum_{\beta} p_{\beta}^{(2)} \ln p_{\beta}^{(2)} \quad (6.19)$$

Tenant compte des relations

$$\sum_{\beta} p_{\alpha\beta} = p_{\alpha}^{(1)}, \quad \text{et} \quad \sum_{\alpha} p_{\alpha\beta} = p_{\beta}^{(2)}$$

on a

$$S_1 + S_2 - S = -k_B \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta} \ln \left(\frac{p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)}}{p_{\alpha\beta}} \right)$$

Or, au paragraphe 2.4, nous avons démontré l'inégalité

$$x - 1 - \ln x \geq 0 \quad \text{pour tout } x > 0$$

l'égalité n'ayant lieu que pour $x = 1$. On a ainsi, en prenant $x = \frac{p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)}}{p_{\alpha\beta}}$,

$$-k_B \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta} \ln \left(\frac{p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)}}{p_{\alpha\beta}} \right) \geq k_B \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta} \left[1 - \frac{p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)}}{p_{\alpha\beta}} \right] = k_B \sum_{\alpha\beta} \left[p_{\alpha\beta} - p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)} \right]$$

Mais

$$\sum_{\alpha\beta} \left[p_{\alpha\beta} - p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)} \right] = \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha} p_{\alpha}^{(1)} \sum_{\beta} p_{\beta}^{(2)} = 1 - 1 \times 1 = 0$$

On en déduit l'inégalité

$$\boxed{S_1 + S_2 \geq S} \quad (6.20)$$

l'égalité n'ayant lieu que si et seulement si

$$p_{\alpha\beta} = p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)} \quad (6.21)$$

pour *tous* les micro-états, c'est-à-dire si les deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 sont *complètement décorrésés*. Une telle situation correspond au désordre le plus complet dans Σ où son entropie prend une valeur maximum, égale à la somme des entropies des sous-systèmes.

Prenant quelque recul par rapport au calcul mathématique qui vient d'être fait, l'inégalité précédente peut être considérée sous deux aspects.

Imaginons par exemple un processus où les deux systèmes Σ_1 et Σ_2 , initialement isolés séparément, viennent à interagir pour former un système composite². A l'état initial les deux systèmes étaient complètement décorrélés et l'entropie du système global Σ était alors égale à la somme des entropies de Σ_1 et Σ_2 pris séparément. L'interaction des deux systèmes introduit évidemment une corrélation entre eux et à l'état d'équilibre final l'entropie de Σ est devenue plus petite. Ainsi, lorsqu'on passe d'une situation de désordre à une situation plus ordonnée, l'entropie *décroît*. A l'inverse, lorsqu'on passe d'un état ordonné à un état désordonné, on observe une *croissance* d'entropie.

Mais, revenant au postulat selon lequel l'état macroscopique de Σ usuellement observé est celui pour lequel son entropie est maximum, l'inégalité mathématique établie plus haut peut vouloir signifier que, si les circonstances le permettent³, cet état doit correspondre à une situation où la corrélation statistique entre les deux sous-systèmes en interaction est en fait *minimale*, voire inexistante. Pour se convaincre de la réalité de cette situation, il suffit de considérer l'équilibre thermique de deux corps séparables. Bien qu'au niveau microscopique il existe des échanges de chaleur continus entre les deux corps, leurs énergies respectives ont des valeurs pratiquement bien définies, et, à l'échelle macroscopique, chacun d'eux semble se comporter comme s'ils étaient statistiquement indépendants. Ceci est d'ailleurs conforté par le fait que si, à la suite de l'équilibre, on vient interposer entre les deux corps des parois adiabatiques, chacun garde la température acquise dans l'équilibre et aucune évolution macroscopique n'est observée, ni pour l'un ni pour l'autre⁴. C'est cette situation que nous allons étudier plus en détail dans le paragraphe suivant.

6.3 Systèmes faiblement couplés

Lorsque deux systèmes macroscopiques Σ_1 et Σ_2 sont en interaction, par exemple en couplage thermique, leurs micro-états sont a priori corrélés. Cependant, pour de tels systèmes, l'énergie d'interaction peut généralement être négligée devant les énergies propres de chacun, et ce d'autant mieux lorsque l'équilibre thermodynamique a été atteint. Dans ces conditions, on admet couramment qu'à l'équilibre tout micro-état du système global Σ se construit à partir des états α de Σ_1 et des états β de Σ_2 , comme si ces deux sous-systèmes étaient isolés. La seule corrélation qui subsiste alors entre Σ_1 et Σ_2 vient de ce que le système Σ étant supposé isolé, la somme de leurs énergies respectives E_1 et E_2 qui représente l'énergie totale E de Σ doit rester constante. Quant à l'entropie totale S , on l'écrit comme la somme des entropies S_1 et S_2 de Σ_1 et Σ_2 respectivement. L'étude du paragraphe précédent permet notamment de préciser l'approximation ainsi faite. En effet, écrivons

$$C_{\alpha\beta} = \frac{p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)}}{p_{\alpha\beta}} = 1 + \epsilon_{\alpha\beta}$$

où, a priori, $|\epsilon_{\alpha\beta}| \ll 1$ si Σ_1 et Σ_2 sont faiblement corrélés. Il vient alors

$$C_{\alpha\beta} - 1 - \ln C_{\alpha\beta} \approx \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^2}{2}$$

et

$$S_1 + S_2 - S = -k_B \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta} \ln C_{\alpha\beta} \approx k_B \sum_{\alpha\beta} \left[p_{\alpha\beta} - p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)} + p_{\alpha}^{(1)} p_{\beta}^{(2)} \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^2}{2} \right]$$

2. Un alliage par exemple.

3. Cela dépend bien sûr de la nature des systèmes et de leur interaction.

4. A noter à ce propos l'hypothèse émise par J. W. Gibbs, selon laquelle *deux systèmes mécaniques en équilibre statistique restent en équilibre dans le cas limite d'un couplage nul, même s'ils sont séparés*. Voir à ce sujet : "Physique Statistique", B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, Hermann ed., 1989, Chap. II, Complément II.A; "Thermodynamics and Statistical Mechanics", A. Sommerfeld, Academic Press Inc. Pub., 1956, & 36 A; "Elementary Principles in Statistical Mechanics", J. W. Gibbs, Yale University Press, New Haven, 1902.

soit

$$S \approx S_1 + S_2 - k_B \sum_{\alpha\beta} p_\alpha^{(1)} p_\beta^{(2)} \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^2}{2} \quad (6.22)$$

ce qui montre que l'approximation $S = S_1 + S_2$ est valable à des termes près qui sont du second ordre suivant les coefficients de corrélation $\epsilon_{\alpha\beta}$ qui, s'ils existent, sont supposés faibles. Que l'approximation relève du second ordre était bien sûr prévisible, puisqu'on se trouve au voisinage d'un *maximum* d'entropie (termes du premier ordre nuls).

Une autre façon d'aborder la question des systèmes faiblement couplés et qui précise l'étude précédente est la suivante. Si l'on peut considérer les deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 comme étant quasiment indépendants statistiquement, le nombre total Ω_T de micro-états accessibles du système global Σ s'obtient comme une somme de la forme

$$\Omega_T = \sum_{\alpha\beta} \Omega_\alpha^{(1)} \Omega_\beta^{(2)} \quad (6.23)$$

où $\Omega_\alpha^{(1)}$ représente, par exemple, le nombre de micro-états accessibles de Σ_1 qui correspondent à une valeur donnée E_1 de son énergie, et que nous noterons $\Omega_1(E_1)$. Corrélativement, $\Omega_\beta^{(2)}$ sera alors le nombre $\Omega_2(E - E_1)$ de micro-états accessibles de Σ_2 lorsque son énergie est $E_2 = E - E_1$. On écrira ainsi

$$\Omega_T = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (6.24)$$

la somme étant étendue à toutes les valeurs possibles de E_1 . Ceci revient à exprimer la probabilité $P(E_1)$ de trouver le sous-système Σ_1 avec l'énergie E_1 comme

$$P(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}{\Omega_T} \quad (6.25)$$

L'exemple du gaz parfait monoatomique, pour lequel $\Omega \propto U^{3N/2}$, illustre le fait général que pour la plupart des systèmes, le nombre de micro-états est une fonction *très rapidement croissante* de l'énergie. En gros, si $2D$ est le nombre de degrés de liberté microscopiques à l'intérieur du système ($2D = 3N$ pour le gaz parfait monoatomique), on a

$$\Omega \propto E^D \quad \text{avec} \quad D \propto N \gg 1 \quad (6.26)$$

Il en résulte que l'entropie de ces systèmes est une fonction *croissante* de l'énergie et que leurs températures microcanoniques définies à partir de la dérivée $\partial S / \partial U$ sont toujours *positives*. C'est ce que nous avons implicitement admis jusqu'à présent et que nous admettrons dans la suite du cours.

Dans l'expression de la probabilité $P(E_1)$ se trouve ainsi un facteur $\Omega_1(E_1)$ fonction rapidement croissante de E_1 et un autre facteur $\Omega_2(E - E_1)$ qui, lui, en est une fonction rapidement *décroissante* (puisque $D_1 \gg 1$ et $D_2 \gg 1$). Lorsqu'on étudie les variations de $P(E_1)$ vis-à-vis de E_1 , l'effet net qui résulte de ces deux variations contradictoires est un maximum très prononcé de la probabilité pour une certaine valeur E_{1m} de E_1 . Calculons cette valeur en utilisant les formes suivantes

$$\Omega_1(E_1) = K_1 E_1^{D_1} \quad \text{et} \quad \Omega_2(E_2) = K_2 E_2^{D_2} \quad (6.27)$$

K_1 et K_2 étant des constantes indépendantes des énergies. On a

$$\frac{d \ln P}{dE_1} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dE_1} = \frac{D_1}{E_1} - \frac{D_2}{E - E_1}$$

d'où, en annulant cette dérivée,

$$E_{1m} = \frac{D_1}{D_1 + D_2} E \quad E_{2m} = \frac{D_2}{D_1 + D_2} E \quad (6.28)$$

Puis

$$\left(\frac{d^2 \ln P}{dE_1^2} \right)_m = - \frac{D_1}{E_{1m}^2} - \frac{D_2}{E_{2m}^2} \leq 0 \quad (6.29)$$

Cette dernière dérivée étant négative, nous avons bien affaire à un maximum. Au voisinage de ce maximum, on peut écrire

$$\ln \left(\frac{P(E_1)}{P(E_{1m})} \right) \approx - \frac{(E_1 - E_{1m})^2}{2} C$$

avec

$$C = \left| \left(\frac{d^2 \ln P}{dE_1^2} \right)_m \right|$$

D'où

$$P(E_1) \approx P(E_{1m}) \exp(-C(E_1 - E_{1m})^2 / 2) \quad (6.30)$$

Ici encore, on obtient une loi de Gauss pour la distribution de l'énergie E_1 au voisinage du maximum. L'écart quadratique moyen correspondant est

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (6.31)$$

Donnons-en une évaluation en prenant l'exemple de deux masses identiques d'un gaz parfait monoatomique, comportant chacune N molécules. On a alors

$$D_1 = D_2 = \frac{3N}{2}, \quad E_{1m} = E_{2m} = \frac{E}{2} = \frac{3Nk_B T}{2}$$

T étant la température d'équilibre de ces deux masses de gaz. On en déduit

$$C = \frac{4}{3k_B^2 T^2} \frac{1}{N} \quad \text{et} \quad \sigma \propto \sqrt{N} \quad (6.32)$$

Le point le plus important ici est que σ soit proportionnel à \sqrt{N} . Ceci constitue une règle générale : l'écart quadratique moyen de la distribution en énergie est proportionnel à la racine carrée du nombre de constituants impliqués (ce nombre lui-même fixant en gros le nombre de degrés de liberté du système entier). Comme $N \gg 1$ pour les systèmes macroscopiques, il s'ensuit que la probabilité de trouver le sous-système Σ_1 avec l'énergie E_1 devient très vite négligeable dès que cette énergie s'écarte trop de sa valeur moyenne. Par exemple, si $\Delta E_1 = |E_1 - E_{1m}| = \sqrt{6}\sigma$, la probabilité $P(E_1)$ ne vaut plus que 5% de sa valeur maximum⁵, alors que la *variation relative* d'énergie correspondante est

$$\frac{\Delta E_1}{E_{1m}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1 \quad (6.33)$$

Ainsi, on trouve que pour les systèmes macroscopiques étudiés ici, les fluctuations d'énergies sont très faibles. C'est bien ce qui est couramment observé : lorsque deux systèmes sont en équilibre

5. A retenir que e^{-3} vaut quasiment $\frac{1}{20}$.

thermodynamique, leurs énergies sont pratiquement fixées. Partant de cette constatation, et revenant à l'expression du nombre Ω de micro-états du système entier, on pourra écrire avec une excellente approximation

$$\Omega \approx \Omega_1(E_{1m}) \Omega_2(E_{2m}) \quad (6.34)$$

et par suite

$$S = k_B \ln \Omega \approx k_B \ln \Omega_1(E_{1m}) + k_B \ln \Omega_2(E_{2m})$$

soit

$$S \approx S_1(E_{1m}) + S_2(E_{2m}) \quad (6.35)$$

où $S_1(E_{1m}) = k_B \ln \Omega_1(E_{1m})$ et $S_2(E_{2m}) = k_B \ln \Omega_2(E_{2m})$ sont respectivement les entropies de Σ_1 et Σ_2 avec des énergies égales à leurs valeurs les plus probables dans leur équilibre thermodynamique commun. On retrouve ainsi, sous une autre forme, la loi d'addition des entropies pour des systèmes faiblement couplés, loi que nous admettrons dorénavant.

6.4 Distribution statistique d'une variable interne

Dans l'étude du paragraphe précédent, l'énergie E_1 du sous-système Σ_1 représentait pour le système global Σ une grandeur libre de fluctuer au gré de l'agitation thermique au niveau microscopique et dont nous avons étudié la distribution statistique. C'est un exemple de ce qu'on appelle une *variable interne*. Considérons à nouveau un système Σ isolé pour lequel existe une variable interne X susceptible de fluctuer. Soit $\Omega(x)$ le nombre de micro-états accessibles de Σ pour lesquels X a la même valeur x . La loi de probabilité $P(x)$ sur cette variable interne X sera alors définie par (équiprobabilité des micro-états d'un système isolé à l'équilibre)

$$P(x) = \frac{\Omega(x)}{\Omega_T} \quad (6.36)$$

Ω_T étant le nombre total de micro-états accessibles de Σ . Le nombre Ω_T est énorme d'une façon générale. La probabilité $P(x)$ n'est donc appréciable que dans le domaine où $\Omega(x)$ prend ses plus grandes valeurs. Or on sait d'expérience que pour un système à l'équilibre les variables internes fluctuent très peu et ont des valeurs pratiquement constantes au cours du temps. Il s'ensuit que nécessairement $\Omega(x)$ doit présenter un maximum prononcé pour une valeur x_m de X qui doit s'identifier à la valeur observée macroscopiquement.

On définit alors pour le système Σ une *entropie microcanonique partielle* $S(x)$ par

$$S(x) = k_B \ln \Omega(x) \quad (6.37)$$

de sorte que

$$P(x) = \exp[(S(x) - S_T) / k_B] \quad (6.38)$$

où S_T est l'entropie totale de Σ . La valeur la plus probable x_m de X à l'équilibre est alors celle qui rend l'entropie $S(x)$ maximum. Elle sera donc définie par

$$\left(\frac{dS(x)}{dx}\right)(x = x_m) = 0 \quad (6.39)$$

La condition de maximum sera exprimée comme

$$\left(\frac{d^2S(x)}{dx^2}\right)(x = x_m) < 0 \quad (6.40)$$

Si, comme précédemment, on effectue un développement limité au second ordre de $S(x)$ au voisinage de son maximum⁶, on obtient inmanquablement une loi de Gauss pour la probabilité $P(x)$:

$$P(x) \approx P(x_m) \exp\left[-\frac{(x - x_m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (6.41)$$

avec la relation

$$\frac{1}{\sigma^2} = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{d^2S(x)}{dx^2}\right)(x = x_m) \quad (6.42)$$

Cette loi gaussienne est centrée sur la valeur la plus probable x_m qui représente aussi la valeur moyenne de X . On peut également montrer que là encore, les fluctuations relatives se comportent comme $\frac{1}{\sqrt{N}}$ et sont donc insignifiantes pour $N \gg 1$. On peut ainsi considérer qu'avec une bonne approximation toute variable interne est pratiquement fixée à sa valeur la plus probable, ce qui est conforme à l'observation courante.

6. On peut montrer par des arguments dimensionnels que les termes d'ordre supérieurs du développement sont complètement négligeables dès lors que le nombre N de constituants est de dimension macroscopique.

6.5 Complément : notion d'ensemble statistique

Observons l'équilibre d'un système macroscopique Σ pendant une durée Δt prise à partir d'une date t_0 . Du fait de l'agitation thermique incessante dans Σ , celui-ci peut explorer au cours du temps ses micro-états accessibles. De ce fait, une grandeur X caractéristique de ce système et dépendant du micro-état qu'il occupe, peut prendre diverses valeurs $x(t)$ pendant l'observation. Cependant, à l'échelle macroscopique où s'effectuent nos observations spatio-temporelles, nous ne pouvons au mieux que définir des *moyennes* de ces valeurs.

Un premier procédé de définition d'une moyenne, directement issu de l'observation réelle, consiste à faire des mesures répétées de X à des intervalles de temps réguliers espacés d'une durée δt depuis t_0 jusque $t_0 + \Delta t$, soit aux dates $t_1 = t_0 + \delta t$, $t_2 = t_0 + 2\delta t$, \dots , $t_n = t_0 + n\delta t$, en prenant $\delta t = \Delta t/n$, puis à faire la moyenne arithmétique des valeurs $x(t_i)$ ainsi collectées :

$$\langle X \rangle_t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x(t_i) = \frac{1}{\Delta t} \sum_{i=1}^n x(t_i) \delta t \quad (6.43)$$

Une évaluation de plus en plus précise de cette valeur moyenne consisterait à augmenter de façon conséquente le nombre de mesures⁷. Comme on sait, lorsqu'on fait tendre n vers l'infini, on aboutit à l'expression théorique suivante de la moyenne

$$\langle X \rangle_t = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} x(t) dt \quad (6.44)$$

qui représente donc la *moyenne temporelle* de la grandeur X sur l'intervalle de temps considéré. Le système Σ étant à l'équilibre, si Δt est suffisamment grand, cette valeur moyenne devient indépendante de la date de départ t_0 de l'observation : elle garde une valeur constante au fil du temps. En outre, les valeurs $x(t)$ s'écartent peu de cette moyenne : les écarts $u(t) = x(t) - \langle X \rangle_t$, appelés *fluctuations*, sont généralement distribués suivant une loi de Gauss très concentrée vers leur moyenne, qui est nulle ($\langle u \rangle = 0$).

La moyenne définie ci-dessus peut être réécrite sous une autre forme. Supposons tout d'abord que le nombre de micro-états ait une valeur finie M , et procédons aux mesures de X aux dates t_1 , t_2 , etc, jusqu'à t_n . Notons alors n_α le nombre de fois où l'on voit X prendre la valeur x_α , ce qui coïncidera à chaque fois à une occupation du micro-état accessible (α) par Σ . Ce nombre peut prendre toutes les valeurs de zéro à n , avec toutefois la contrainte qu'une sommation de tous les n_α correspondant aux divers micro-états doit redonner n . On pourra alors définir une probabilité d'occurrence de l'occupation par Σ de son micro-état (α) par le rapport

$$P_\alpha = \frac{n_\alpha}{n} \quad (6.45)$$

On admet qu'à l'équilibre de Σ , cette probabilité tend vers une valeur finie lorsqu'on fait tendre n vers l'infini ou Δt vers l'infini.

Avec cette définition, la moyenne temporelle prend aussi la forme

$$\langle X \rangle_t = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^M x_\alpha n_\alpha = \sum_{\alpha=1}^M x_\alpha P_\alpha \quad (6.46)$$

La méthode qui vient d'être exposée pour définir une moyenne est sans doute la plus conforme à l'observation expérimentale réelle de l'évolution d'un système au cours du temps. Il existe cependant un autre procédé, dû à Gibbs.

7. Ce nombre est en fait limité par l'existence d'un laps de temps fini, appelé *temps de relaxation*, qui est la durée d'attente nécessaire pour qu'une fluctuation de la propriété X soit suffisamment amortie, de façon à ce qu'une redistribution aléatoire des micro-états du système étudié soit de nouveau effective.

Imaginons en effet un ensemble de N systèmes, tous identiques au système Σ étudié et pris exactement dans les mêmes conditions extérieures, et bien sûr indépendants les uns des autres. Le système Σ pouvant explorer tous ses micro-états, il est légitime de penser que, à une date donnée, ses diverses répliques pourront peupler tous ses micro-états accessibles, et ce, d'autant mieux si N est pris suffisamment grand, à la limite infini. En effet, dans ce schéma, il est convenu que chaque système constituant soit une réplique exacte du système réel en situation d'évolution, mais considéré à une date prise au hasard.

Cet ensemble de répliques de Σ est appelé *ensemble statistique*. C'est une construction théorique censée représenter, à un instant donné, les différentes configurations prises par un seul système Σ au cours du temps. A une date donnée, notons alors le nombre n_α de répliques trouvées dans le micro-état (α) pour lequel la grandeur X prend la valeur x_α . La valeur moyenne de X , qualifiée alors de *moyenne d'ensemble*, sera prise égale à⁸

$$\langle X \rangle_e = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^M x_\alpha n_\alpha \quad (6.47)$$

Ici encore, si N est pris suffisamment grand et puisque chaque système constituant reproduit l'équilibre du système réel, cette moyenne est complètement indépendante de la date du tirage.

L'hypothèse dite *ergodique* affirme l'équivalence entre moyenne temporelle et moyenne d'ensemble lorsque $N \rightarrow \infty$ et $\Delta t \rightarrow \infty$:

$$\boxed{\langle X \rangle_t \equiv \langle X \rangle_e} \quad (6.48)$$

Il s'agit bien d'une hypothèse, encore très controversée de nos jours, car les conditions générales de validité n'ont toujours pas été établies. On ne peut éventuellement la justifier que par les conséquences qui en découlent.

Dans l'ensemble statistique, la probabilité d'occupation par Σ d'un micro-état (α) sera définie par le rapport

$$p_\alpha = \frac{n_\alpha}{N} \quad (6.49)$$

qui doit tendre vers une limite finie lorsque $N \rightarrow \infty$. La moyenne d'ensemble prend alors une forme similaire à celle de la moyenne temporelle :

$$\langle X \rangle_e = \sum_{\alpha=1}^M x_\alpha p_\alpha \quad (6.50)$$

L'ensemble statistique, bien que théorique, peut néanmoins être considéré comme un système isolé de N systèmes identiques indépendants auquel on peut attribuer une entropie selon la formule de Boltzmann :

$$\mathcal{S}_e = k_B \ln \Omega \quad (6.51)$$

où Ω est le nombre de complexions réalisant un état où n_1 systèmes Σ occupent l'état 1, n_2 systèmes Σ occupent l'état 2, \dots , n_M systèmes Σ occupent l'état M . Il est facile de montrer que ce nombre est

⁸. Pour simplifier le raisonnement, nous supposons à nouveau que les micro-états forment un ensemble dénombrable et fini.

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_M!} = \frac{N!}{\prod_{\alpha} n_{\alpha}!} \quad (6.52)$$

L'état le *plus probable* de l'ensemble sera celui qui est représenté par le plus grand nombre de complexions. Pour cet état, les valeurs correspondantes des nombres n_{α} seront donc les plus probables. Autrement dit, l'état le plus probable de l'ensemble statistique est celui correspondant à la loi de probabilité p_{α} la plus ... probable !

Pour $N \rightarrow \infty$, donnons une formule asymptotique de l'entropie de l'ensemble. Pour ce faire, nous utiliserons les approximations de Stirling :

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - N - \frac{1}{2} \ln 2\pi \\ \ln n_{\alpha}! &\approx \left(n_{\alpha} + \frac{1}{2}\right) \ln n_{\alpha} - n_{\alpha} - \frac{1}{2} \ln 2\pi \end{aligned}$$

et nous poserons $n_{\alpha} = p_{\alpha}N$ en gardant p_{α} fini. On notera que si l'un des nombres n_{α} est nul, le terme correspondant peut être ignoré puisque, par convention, $0! = 1$ et que dans ce cas $\ln n_{\alpha}! = 0$. Compte-tenu des relations

$$\sum_1^M n_{\alpha} = N \quad , \quad \text{ou} \quad \sum_1^M p_{\alpha} = 1$$

il vient, toute opération effectuée,

$$\frac{1}{k_B} \mathcal{S}_e = \ln \Omega \approx -N \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} - \left(\frac{M-1}{2}\right) \ln \frac{N}{2\pi} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \ln p_{\alpha} \quad (6.53)$$

où, dans les sommes, n'interviennent que les p_{α} non nuls. Supposant toujours M fini, on constate qu'à la limite $N \rightarrow \infty$, le rapport \mathcal{S}_e/N , qui peut être interprété comme l'entropie de l'un quelconque des systèmes Σ de l'ensemble statistique, tend vers une limite finie, égale à

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{S}_e}{N} = S_{\Sigma} = -k_B \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha} \quad (6.54)$$

où, cette fois, la somme peut être étendue à tous les micro-états, y compris ceux pour lesquels on aurait $p_{\alpha} = 0$, puisqu'alors $p_{\alpha} \ln p_{\alpha} = 0$.

Ce résultat justifie, d'une part, l'expression de l'entropie introduite au paragraphe 6.1, et, d'autre part, l'introduction d'un *principe d'entropie maximum* permettant d'obtenir, compte-tenu des contraintes imposées, la loi de probabilité décrivant l'équilibre d'un système thermodynamique quelconque. Ainsi, comme nous l'avons vu, la recherche du maximum d'entropie S_{Σ} d'un système Σ isolé conduit à l'équiprobabilité d'occupation de ses micro-états. L'ensemble statistique correspondant est appelé *ensemble micro-canonique*. L'ensemble statistique correspondant à un système fermé Σ en contact avec un thermostat de température T , est appelé *ensemble canonique*. On montre que la loi de probabilité optimum correspondante est de la forme

$$p_{\alpha} = \frac{1}{Z} \exp -\beta E_{\alpha} \quad (6.55)$$

Z étant une constante de normalisation, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, et E_{α} l'énergie du système pour l'état (α).