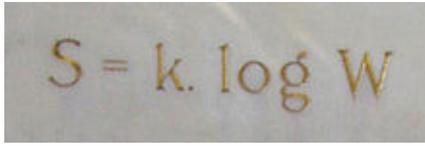


## Entropie, désordre et information



Inscription sur la tombe de Ludwig Boltzmann (1844-1906)

Le second principe, et la notion d'entropie qu'il introduit dans le champ de la physique, n'ont pas été formulés en un jour. Plusieurs étapes majeures peuvent être distinguées :

\* En 1824, l'ingénieur polytechnicien Sadi Carnot publie *Les réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, ouvrage dans lequel il met en évidence la notion de cycle optimal d'un moteur thermique. La problématique fondamentale de ce qui est appelé le second principe est posée.

\* Dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, le physicien allemand Rudolf Clausius prolonge les travaux de Carnot. Il parvient à formuler le second principe en introduisant la fonction entropie au sein des *Equations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur* (1865).

\* En 1902, dans ses *Leçons sur la théorie des gaz*, le physicien autrichien Ludwig Boltzmann propose une description statistique de l'entropie d'un système thermodynamique formé d'atomes. Au prix de l'hypothèse atomiste qu'il adopte résolument, il relie le nombre  $W$  (nombre de complexion) des configurations microscopiques que peut prendre le système, à son entropie selon :

$$S = k_B \ln (W),$$

où  $k_B$  (constante de Boltzmann) est une nouvelle constante fondamentale de la physique.

L'augmentation de l'entropie d'un système isolé résulte alors des propriétés des probabilités.

\* Le physicien normalien français Léon Brillouin mène une longue carrière qui le conduit à balayer de très nombreux domaines. En 1956, dans *La science et la théorie de l'information*, il rapproche la théorie de l'information de Claude Shannon (1948) de l'entropie statique de Boltzmann. L'entropie d'un système apparaît alors comme l'information manquante sur la réalité de son état macroscopique, lorsqu'on ne connaît que ses paramètres macroscopiques.

### I Entropie et information manquante

On imagine un jeu simple dans lequel un message portant la seule mention « oui » ou « non » est placé dans une enveloppe. On suppose que l'une et l'autre éventualité sont équiprobables (probabilité 1/2).

Tant que le destinataire n'a pas ouvert l'enveloppe, il ne sait pas ce qu'elle contient : il lui manque une information.

Dès qu'il prend connaissance du message, il acquiert une quantité d'information que l'on peut évaluer à un bit (*binary digit* pour caractère binaire). En effet, on peut coder ce résultat à l'aide d'un caractère, par exemple « 0 » pour « non » et « 1 » pour « oui ».



Oui ou Non ?



On augmente maintenant le nombre de messages, c'est-à-dire le nombre de résultats, possibles.

Dans le cas où le contenu de l'enveloppe peut prendre 8 formes possibles, chaque résultat peut apparaître avec une probabilité égale à 1/8, si l'on conserve l'équiprobabilité. Le code binaire nécessaire pour distinguer les 8 résultats possibles comprend 3 bits, de 000 à 111. Ouvrir l'enveloppe permet d'acquérir  $q = 3$  bits d'information.

Plus généralement, si le nombre de messages possibles contenu dans l'enveloppe est  $N = 2^n$ , l'information manquante avant l'ouverture de l'enveloppe est  $q = n$  bits (il faut  $n$  bits pour numéroter les  $N$  messages possibles). Or la probabilité d'apparition de chacun est  $1/N = 1/2^n$ .

D'après ce qui précède, lorsque le nombre de messages équiprobables est  $N = 2^n$ , la quantité d'information  $q$  obtenue à l'ouverture de l'enveloppe est égale à  $n$  bits.

La fonction mathématique qui associe  $n$  à  $2^n$  est le logarithme à base 2 :

$$\log_2(2^n) = \frac{\ln(2^n)}{\ln(2)} = \frac{n \ln(2)}{\ln(2)} = n, \text{ où } \ln \text{ désigne le logarithme népérien.}$$

On définit donc la quantité d'information  $q$  apportée par l'ouverture d'une enveloppe dont le contenu peut prendre  $N$  formes équiprobables par :

$$q = \log_2(N) = \frac{\ln(N)}{\ln(2)}, \text{ } q \text{ étant exprimée en bits.}$$

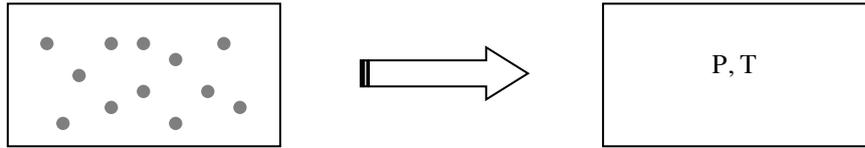
Le fait de diviser  $\ln(N)$  par  $\ln(2)$  dans l'expression précédente permet d'aboutir à une expression de  $q$  en bits. Ceci est tout à fait adapté à la transmission de signaux, au codage de données informatiques et à leur traitement, mais il ne s'agit là que d'un choix arbitraire d'unité.

Plus généralement, on peut différer le choix de l'unité de  $q$  en vue d'un examen ultérieur et adopter l'expression :  
 $q = k \ln(N)$ .

## II Formule de Boltzmann

### 1) Microétats d'un système

L'étude de la description des systèmes thermodynamiques gazeux a montré que la connaissance de l'état microscopique (microétat) n'est pas possible. Il est illusoire de prétendre définir avec précision la position et la vitesse de chaque molécule à un instant donné. La thermodynamique se contente d'une description du système à l'échelle macroscopique (macroétat) grâce à l'emploi d'un faible nombre de paramètres : pression, température, ...



Ce faisant, on renonce à connaître la réalité de l'état microscopique du système, parmi le très grand nombre  $W$  de microétats correspondants aux paramètres macroscopiques observés. Pour un état macroscopique donné, accéder à la connaissance du microétat revient à découvrir un résultat parmi les  $W$  possibles.

C'est ici qu'une hypothèse fondamentale de la thermodynamique intervient : on considère que tous les microétats sont équiprobables.

On rapproche donc la problématique du jeu précédent consistant en l'ouverture d'une enveloppe qui donnerait un résultat parmi  $N = W$  possibles. Passer de la connaissance de l'état macroscopique à celle du microétat nécessite une quantité d'information  $q$ , évaluée par la formule de Boltzmann :

$$q = k \ln(W).$$

Un des principaux dilemmes consiste à déterminer si  $W$  peut effectivement être défini pour un système réel. En général, un traitement par la physique classique ne convient pas car il laisse entrevoir une valeur infinie du nombre de microétats possibles. C'est la physique quantique, la seule qui convient d'ailleurs lorsqu'on traite de l'échelle microscopique, qui permet d'attribuer à  $W$  une valeur finie, grâce aux propriétés de quantification.  $W$  est donc fini, mais d'un ordre de grandeur considérable en pratique !

### 2) Entropie et information manquante

Supposer tous les microétats équiprobables comme principe fondamental de la thermodynamique, et adopter la valeur  $k_B$  pour exprimer la quantité  $q$ , conduisent à identifier *information manquante*  $q$  et *entropie statistique*  $S$  de Boltzmann :

$$S = k_B \ln(W).$$

La confusion  $k = k_B$  permet d'assurer la cohérence avec les résultats antérieurs de la thermodynamique, et en particulier d'identifier la température thermodynamique légale définie à partir de second principe avec la température absolue définie à partir du thermomètre à gaz et du modèle du gaz parfait.

L'extensivité de  $S$  est une propriété qui résulte directement de cette expression. En effet, la réunion de sous-systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  avec  $W_1$  et  $W_2$  microétats possibles, donne  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$  avec  $W = W_1 \cdot W_2$  possibilités d'organisation (les probabilités indépendantes se multiplient : la probabilité d'obtenir un cinq est de  $1/6$  avec un dé mais la probabilité d'obtenir un double cinq

est de  $(1/6)^2 = 1/36$ . Or  $\ln(W_1 \cdot W_2) = \ln(W_1) + \ln(W_2)$ , donc :

$$S = S_1 + S_2.$$

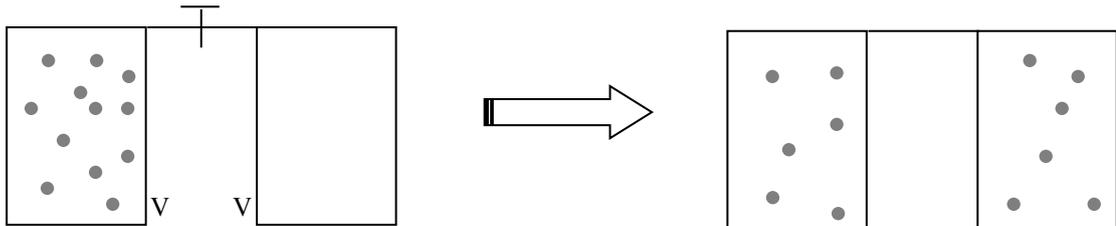
### 3) Détente de Joule Gay-Lussac

On reprend la détente de Joule Gay-Lussac au cours de laquelle un gaz parfait se détend irréversiblement dans le vide au sein d'une enceinte aux parois athermanes et indéformables, son volume passant ici de  $V$  à  $2V$ . Le gaz constitue donc un système isolé.

Dans l'état initial, les  $N$  molécules de gaz sont donc toutes regroupées dans la demi-enceinte de gauche.

Après ouverture du robinet et mise en communication des deux compartiments, les molécules se répartissent dans l'ensemble du volume  $2V$  par diffusion.

Dans l'état final qui est un état d'équilibre, en particulier mécanique, la pression est la même des deux côtés et donc le nombre de molécules  $y$  est identique.



On appelle état accessible un état quelconque du système entre l'état initial et l'état final, obtenu spontanément par la diffusion et respectant les contraintes imposées au système (sur le volume de confinement, la conservation de l'énergie, ...).

Pour contourner la difficulté de dénombrement du nombre total de microétats d'un état accessible quelconque signalée précédemment, on convient des hypothèses et définitions suivantes :

- \* toutes les molécules sont identiques mais discernables (on peut les distinguer les unes des autres par un numéro par exemple) ;
- \* on appelle macroétat (état macroscopique) un état du système caractérisé par une valeur bien déterminée du nombre de molécules dans chaque compartiment, par exemple  $p$  dans celui de gauche ;
- \* on appelle microétats (états microscopiques) des états physiques distincts réalisant un macroétat donné.

On cherche à déterminer le nombre  $W$  de microétats par macroétat. Un calcul classique de dénombrement consistant à choisir  $p$  particules parmi  $N$  conduit pour  $W$  au nombre de combinaisons :

$$W = C_N^p = \frac{N!}{p!(N-p)!}.$$

On rappelle que  $N! = N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \dots 2 \cdot 1$  avec  $0! = 1$ .

Ayant  $W = 1$  pour l'état initial, l'information manquante lors de l'opération conduisant à cet état accessible quelconque s'est donc accrue de :

$$\Delta S = k_B \ln(W).$$

L'entropie augmente donc et atteint sa valeur maximale à l'équilibre lorsque  $p = N/2$  :

$$\Delta S = k_B \ln \frac{N!}{\left(\frac{N!}{2}\right)^2}.$$

Le nombre  $N$  étant extrêmement grand dans un système réel ( $\approx 10^{23}$ ), la formule de Stirling ( $\ln(x!) \approx x \ln x - x$  si  $x \rightarrow \infty$ ) permet d'obtenir une formule approchée :

$$\Delta S \approx N k_B \ln(2).$$

Cette formule rejoint celle donnée par le calcul macroscopique  $\Delta S = nR \ln(2)$ , où  $n$  est le nombre de moles de gaz et  $R$  la constante des gaz parfaits, et permet de relier la constante de Boltzmann aux autres constantes usuelles en thermodynamique :

$$k_B = \frac{R}{N_A}, \text{ où } N_A \text{ est le nombre d'Avogadro.}$$

La détente s'accompagne donc d'une augmentation de l'entropie du gaz. Il en va de même pour l'évolution de tout système isolé.

## III Entropie et désordre

### 1) Jeu de cartes

Une conséquence immédiate de l'expression de l'entropie statistique est le lien entre l'entropie d'un système et son *désordre*. On ne cherche pas à définir le désordre d'un système autrement que par une analogie simple : un jeu de 32 cartes à 4 couleurs (trèfle, carreau, ...).

\* Lorsqu'il est classé par couleur et par ordre décroissant, le paquet n'a que peu d'états possibles : on trouve en haut de la pile toutes les cartes d'une première couleur, rangées par ordre décroissant, puis toutes celles d'une autre couleur, ... Le nombre de configurations est alors :

$$N_{cl} = 4.3.2.1 = 4! = 24.$$

\* Après une partie qui a mélangé toutes les cartes, l'ordre est quelconque : la carte qui occupe le haut de la pile peut être l'une quelconque des 32 cartes et ainsi de suite. Le nombre de microétats est donc :

$$N_{mél} = 32! \approx 10^{35}.$$

Alors même qu'il ne s'agit que d'un paquet de 32 cartes, ce qui n'a rien de comparable avec un système thermodynamique à très grand nombre de particules ( $\approx 10^{23}$  molécules), ces deux nombres sont très différents :

$$N_{mél} \gg N_{cl}.$$

Appliquer la formule de Boltzmann au paquet de cartes révèle immédiatement le caractère croissant de l'entropie avec le désordre.

On remarque au passage que prendre un paquet classé et le couper au hasard un très grand nombre de fois conduit à augmenter son entropie jusqu'à la valeur attribuée au paquet non classé. En revanche, couper un même nombre de fois le paquet mélangé ne redonne pas le paquet classé : il n'y a pas réversibilité de l'opération ! C'est notamment cet aspect des probabilités que les travaux de Boltzmann ont mis au jour.

## 2) Détente de Joule Gay-Lussac

D'après le paragraphe précédent, on peut donc dire que *plus le nombre de configurations dans lesquelles on peut trouver le système à l'échelle microscopique est grand, plus son entropie est élevée et son désordre aussi*.

La détente de Joule Gay-Lussac illustre également ce point : laisser les particules se répartir dans les demi-enceintes conduit à un état moins ordonné que les confiner dans une seule demi-enceinte. L'entropie croît lors de la détente.

## 3) Transitions de phase

La fusion d'un corps pur fait passer son organisation de celle d'un cristal solide, ordonné à l'image d'un jeu de cartes rangé, à un liquide dans lequel les molécules sont disposées de manière quelconque. Il s'agit bien d'une transformation au cours de laquelle le désordre augmente. De fait, l'entropie massique du liquide est supérieure à celle du solide, comme le montre l'étude des *transitions de phase*.

La vaporisation et la sublimation sont également des transformations conduisant à un état d'organisation de la matière moins ordonné. Cela conduit dans chaque cas à une augmentation de l'entropie au cours de la transformation.



Cédric Villani à Vienne sur la tombe de L. Boltzmann.

Cédric Villani, mathématicien français, a reçu la médaille Fields 2010 (équivalent pour les mathématiques du prix Nobel) pour notamment ses travaux en théorie cinétique sur l'équation de Boltzmann.

\*

\*

\*