

Irréversibilité : aspects microscopiques et macroscopiques

Niveau : L3

Prérequis : principes de la thermodynamique, diffusion, notion de micro-états, approche semi-classique

Introduction

En vertu du second principe de la thermodynamique, toutes les transformations ne sont pas réversibles. Une transformation est réversible si elle est renversible (on peut revenir à l'état initial en parcourant les mêmes états intermédiaires en sens inverse) et quasi-statique (elle peut être définie comme une suite continue d'états d'équilibre).

La modification d'une condition extérieure entraîne l'évolution du système d'un état initial vers l'état final. L'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir de l'état final à l'état initial, mais l'impossibilité de le faire sans changer fortement les conditions extérieures. Les transformations réelles sont toujours irréversibles. Les principales causes sont :

- Les frottements, ou plus généralement les phénomènes dissipatifs
- L'inhomogénéité des grandeurs intensives (température, pression, concentration...), qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion
- Les réactions chimiques

I Aspects macroscopiques

1) Exemples

Les phénomènes de diffusion se font car il y a un gradient de concentration, ils se caractérisent par une migration spontanée des particules des endroits où elles sont le plus concentrées vers les endroits où elles le sont le moins.

Pour rappel l'équation de diffusion s'écrit : $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

Pour qu'un phénomène soit réversible, il faut que l'on puisse refaire le chemin en sens inverse, cela se traduit par l'invariance des équations par le changement $t \rightarrow -t$. Or dans le cas de la diffusion, l'équation devient : $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \rightarrow -\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

L'équation n'est pas la même, la diffusion est donc un phénomène irréversible. Effectivement si on considère une bouteille de parfum, les molécules odorantes finissent par emplir la pièce et ne retourneront pas dans la bouteille.

Les frottements induisent une baisse de l'énergie au cours du temps, une partie de l'énergie est en fait dissipée sous forme de chaleur.

On considère un pendule et on postule l'existence d'une force de frottements de la forme : $\vec{f} = -\alpha\vec{v}$

Dans le cas du pendule simple, seuls le poids et la tension du fil entrent en jeu, leur travail est nul. Le travail élémentaire de la force de frottements s'écrit : $\delta W = -\alpha v^2 dt$

L'énergie cinétique s'écrit : $E_c = \frac{1}{2} m l^2 \dot{\theta}^2$

L'énergie potentielle s'écrit : $E_p = mgl(1 - \cos(\theta))$

D'après le théorème de la puissance mécanique : $m l^2 \ddot{\theta} + mgl \sin(\theta) = -\alpha l^2 \dot{\theta}^2$

On obtient l'équation du mouvement : $m l^2 \ddot{\theta} + \alpha l^2 \dot{\theta} + mgl \sin(\theta) = 0$, qui est l'équation d'un oscillateur amorti.

Dans l'hypothèse des petits angles : $m l^2 \ddot{\theta} + \alpha l^2 \dot{\theta} + mgl \theta = 0$

On introduit le coefficient d'amortissement ξ et la pulsation propre ω_0 : $\ddot{\theta} + 2\xi\omega_0\dot{\theta} + \omega_0^2\theta = 0$

On voit bien que le changement $t \rightarrow -t$ donne une équation différente.

$$\theta(t) = \theta_0 e^{-\omega_0 \xi t} \cos(\omega t + \varphi)$$

2) Bilan d'entropie

Pour rappel, cette notion de d'irréversibilité est formalisée par l'entropie S . Le second principe de la thermodynamique s'écrit : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$, $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible et $S_{\text{créée}} < 0$ pour une transformation irréversible.

Ex : bilan d'entropie : détente de Joule-Gay-Lussac

On considère deux compartiments de même volume V aux parois rigides et calorifugés. Ils communiquent par un robinet initialement fermé. Au départ le premier compartiment contient n moles de gaz à la température T , l'autre est vide. On ouvre le robinet : le gaz se répartit dans les deux compartiments jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

D'après le premier principe : $\Delta U = W + Q$. Or les parois sont calorifugées et le volume total est constamment égal à $2V$, donc $\Delta U = 0$.

D'après le deuxième principe : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = S_{\text{créée}}$

$$\text{Or ici, } \Delta S = \int dS = \int \frac{dU + PdV}{T} = \int_V^{2V} \frac{P}{T} dV = nR \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = nR \ln 2$$

Donc $S_{\text{créée}} = nR \ln 2 > 0$, la transformation est donc irréversible.

Si on considère qu'initialement les deux compartiments sont remplis du même gaz, alors on doit avoir $\Delta S = S_{\text{créée}} = 2nR \ln 2$

Pourtant, il n'y a aucune différence entre l'état final et l'état initial : l'opérateur peut enlever ou replacer la paroi sans qu'aucun paramètre d'état ne change, à commencer par la concentration molaire du gaz. L'évolution est alors adiabatique et réversible ! On doit donc avoir en réalité : $\Delta S = 0$. Ce

problème est connu sous le nom de « paradoxe de Gibbs ». L'erreur que l'on commet dans le calcul précédent vient du fait que l'on suppose les molécules d'un même gaz discernables.

II Aspects microscopiques

1) Entropie statistique

Rappel (postulat fondamental de la physique statistique) : tous les micro-états accessibles d'un système isolé et à l'équilibre sont équiprobables. On note $\Omega(E)$ le nombre de micro-états accessibles.

Rappel (hypothèse ergodique) : La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes.

$\Omega(E)$ est extrêmement grand pour les systèmes macroscopiques dont la température n'est pas proche du zéro absolu. $\Omega(E) \sim E^d$ avec d le nombre de degrés de liberté du système.

Considérons N particules de spin $\frac{1}{2}$, leur projection donne $\pm\frac{1}{2}$. On a donc 2^N micro-états.

Si $N = 6,02 \cdot 10^{23}$, cela fait $2^{6 \cdot 10^{23}}$ micro-états. Pour écrire un tel nombre, à raison de 5 chiffres par cm, il faudrait $3,8 \cdot 10^4$ année-lumière.

L'entropie statistique est définie (pour un système en équilibre) par : $S = k_B \ln(\Omega)$

On peut montrer que l'on peut identifier l'entropie statistique à l'entropie thermodynamique.

L'entropie statistique permet de mesurer le manque d'information. Ce dernier augmente avec le nombre de particules. On peut remplacer l'énoncé du postulat fondamental de la physique statistique par le suivant : l'information sur un système à l'équilibre minimum, cela signifie que l'entropie d'information (l'information manquante) est maximum.

On considère un système isolé et on note P_i la probabilité d'occuper le micro-état i .

L'entropie de ce système s'écrit : $S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i)$ (formule de Gibbs-Shannon), avec $\sum_i P_i = 1$

2) Paradoxe de Gibbs

Si on place deux gaz identiques dans deux compartiments, l'entropie ne change pas en enlevant et en remettant la paroi (le nombre de micro-états ne change pas).

Reprenons l'exemple de la détente de Joule-Gay-Lussac. On a vu que $\Delta S = Nk_B \ln 2$