Entropie et information

VI. Troisième principe

1) Principe de Nernst (3e principe de la thermodynamique)

L'entropie S d'un système tend vers 0 quand $T \to 0$ K. L'entropie n'est pas définie à une constante près comme U.

2) Approche de l'entropie statistique

a) Théorie de l'information, l'information selon Shannon

L'information selon Shannon est une fonction mathématique qui, intuitivement, correspond à la quantité d'information contenue ou délivrée par une source d'information. Cette source peut être un texte écrit dans une langue donnée, un signal électrique ou encore un fichier informatique quelconque (collection d'octets).
Du point de vue d'un récepteur, plus la source émet d'informations différentes, plus l'information est grande. Ainsi, si une source envoie toujours le même symbole, par exemple la lettre 'a', alors son information est nulle. Dans cet ordre d'idée, plus une information est incertaine, plus elle est intéressante ; à l'inverse un événement certain ne contient aucune information. Par exemple les messages « un indien se fait percuter par une météorite » ou « un scout construit un surgénérateur nucléaire dans le jardin de ses parents » sont intéressants et contiennent de l'information car les probabilités associées sont faibles. À l'inverse des messages du type « l'été il fait chaud » ou « l'eau ça mouille » ou « vous allez aller au CDI » contiennent peu d'information car ce sont des évènements certains (la probabilité associée tend vers 1).
L'information I d'un message est donc une fonction décroissante de la probabilité p associée avec, en particulier, $\underline{I(p) \underset{p\to 0}{\to} +\infty}$ et $\underline{I(p) \underset{p\to 1}{\to} 0}$.

Autre propriété importante : les informations s'ajoutent : si un signal contient deux messages A et B indépendants alors l'information totale du signal vaut

$$I_{\mathrm{A}\cap\mathrm{B}} = I_{\mathrm{A}} + I_{\mathrm{B}}.$$

Puisque I est fonction de p on peut réécrire la relation précédente sous la forme

$$I(p_{\mathrm{A}\cap\mathrm{B}}) = I(p_{\mathrm{A}}) + I(p_{\mathrm{B}}).$$

Or on sait en théorie des probabilités que si A et B sont indépendants alors $p_{\mathrm{A}\cap\mathrm{B}} = p_{\mathrm{A}} \times p_{\mathrm{B}}$. La relation précédente devient donc

$$\underline{I(p_{\mathrm{A}} \times p_{\mathrm{B}}) = I(p_{\mathrm{A}}) + I(p_{\mathrm{B}})}.$$

Les seules fonctions qui vérifient cette relation sont les logarithmes (népérien $\log_e = \ln$, décimal $\log_{10} = \log$, binaire $\log_2$, etc.), tous proportionnels les uns aux autres.

Pour satisfaire les propriétés précédentes I doit être de la forme $I = -\underbrace{\alpha}_{>0}\ln(p)$. En physique on choisit pour constante la constante de Boltzmann k_{B} :

$$\boxed{I = -k_{\mathrm{B}}\ln(p)}$$

b) Lien avec la thermodynamique, retour sur la détente de Joule Gay-Lussac pour un GP

On peut montrer que l'entropie S d'un système peut aussi s'écrire sous la forme $\underline{S = -k_{\mathrm{B}}\ln(p)}$ avec p la probabilité d'être dans un état microscopique donné.

Prenons l'exemple de la détente de Joule Gay-Lussac pour un GP : partant de l'état final, quelle est la probabilité pour que les N molécules retournent spontanément dans V ?
Puisque le gaz est parfait les molécules ne se « voient » pas. La probabilité pour qu'une molécule soit dans la récipient de gauche ne dépend donc que de la géométrie du problème : $p_{1\text{ molécule}} = \dfrac{V}{V+V'}$.
Et puisque les molécules n'interagissent pas les unes avec les autres, la probabilité que les N molécules soient à un instant t dans le récipient de gauche vaut $p = (p_{1\text{ molécule}})^N = \left(\dfrac{V}{V+V'}\right)^N$ (les évènements sont indépendants).
On a alors $\Delta S = -k_{\mathrm{B}}\ln(p) = -k_{\mathrm{B}}\ln\left(\dfrac{V}{V+V'}\right)^N = -k_{\mathrm{B}}N\ln\left(\dfrac{V}{V+V'}\right)$.

On introduit le nombre de moles (la quantité de matière) $n = \dfrac{N}{\mathcal{N}_A}$: $\Delta S = -k_B n \mathcal{N}_A \ln\left(\dfrac{V}{V+V'}\right)$.

Or par définition de la constante des gaz parfaits $R \stackrel{\text{def.}}{=} k_B \mathcal{N}_A$: $\underline{\Delta S} = -nR\ln\left(\dfrac{V}{V+V'}\right) \underline{= nR\ln\left(\dfrac{V+V'}{V}\right)}$.

On retrouve bien l'expression de la variation d'entropie vue en cours.