

**LES PARADOXES DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE**
**J.Ph. Perez, OMP. Toulouse**
**I. Introduction**

Les paradoxes du deuxième principe de la thermodynamique, soulevés par de grands scientifiques du 19ème siècle et résolus depuis, sont généralement passés sous silence dans notre enseignement. On peut le déplorer, car l'erreur est scientifiquement très instructive; en outre, elle a le mérite de rappeler que la démarche scientifique, même si elle est concernée des hommes de talent, est humaine, car faite aussi d'hésitations et d'échecs.

Avant de présenter les paradoxes du deuxième principe les plus connus (mort thermique de l'Univers, démon de Maxwell, mouvement brownien, contradiction apparente entre la réversibilité microscopique et l'irréversibilité macroscopique), rappelons l'expression du deuxième principe de la thermodynamique et ses interprétations macroscopique et microscopique.

**II. Deuxième principe de la thermodynamique**

Historiquement, il existe plusieurs énoncés du deuxième principe, en général reliés au fonctionnement des machines thermiques, ce qui est compréhensible puisqu'ils sont issus de réflexions menées au début de l'ère industrielle, entre 1810 et 1860 [1].

Comme ce principe dépasse largement le cadre restreint des machines thermiques, il est préférable d'adopter la présentation plus générale proposée par le chimiste belge I. Prigogine dans les années 1950. On introduit d'emblée une grandeur d'état extensive non conservative, l'entropie  $S$  [2, 3].

**II.1. Énoncé**

Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive, non conservative, appelée entropie  $S$ , telle que sa variation, entre deux dates successives  $t_1$  et  $t_2 (> t_1)$ , s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^p \quad \text{avec} \quad S^r = \int \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad S^p \geq 0,$$

$S^p$  étant la production d'entropie et  $T$  une grandeur intensive, positive, appelée la température thermodynamique en chaque point de la surface fermée  $S$  qui délimite le système.

Le terme d'échange  $S^r$  est directement relié à la chaleur reçue à travers la surface  $S$ .

L'égalité  $S^p = 0$  correspond à aux transformations réversibles. Dans ce cas uniquement  $\Delta S = S^r$ .

La mise en cause de l'inégalité  $S^p > 0$  définit les hypothétiques mouvements perpétuels de deuxième espèce.

**II.2. Interprétation**

Du point de vue macroscopique, la signification du deuxième principe découle de ce qui précède : le terme de production a le même signe que l'intervalle de temps  $t_2 - t_1$ ; c'est donc

lui qui permet de déterminer physiquement le sens d'orientation du temps, c'est-à-dire la flèche du temps, et ainsi de qualifier d'irréversibles les phénomènes réels.

Pour illustrer simplement cette interprétation, plaçons-nous dans le cas d'un système isolé :  $\Delta S = S^P$ . Cela ne restreint en rien la généralité de l'analyse, puisque l'on peut toujours se ramener à un tel système en étendant ses frontières. On sait qu'un système isolé évolue spontanément vers des états caractérisés par l'uniformité de ses paramètres intensifs.

Si ce système est formé de parties initialement à des températures différentes, il évolue vers un état de température uniforme; un gaz, initialement dans l'un des deux compartiments d'un récipient isolé, occupe tout le volume dès que l'on ouvre le robinet de communication : les molécules, initialement regroupées en raison d'une contrainte, se répartissent dans tout le volume offert, une fois la contrainte levée, de telle sorte que  $n_v$  soit uniforme.

Boltzmann a exprimé cette évolution vers l'uniformité en termes d'ordre : le système isolé évolue vers l'ordre minimal, ou bien l'entropie est une mesure du désordre maximal. Dans l'exemple considéré du gaz dans le récipient à deux compartiments, le système présente un désordre maximal dans l'état final.

Vers les années 1950, le physicien français L. Brillouin a établi un lien entre entropie et information [4] : la mesure du désordre maximal est aussi celle de l'information minimale. Plus précisément, il a introduit le concept de néguentropie,  $-S$ , opposé de l'entropie et directement relié à l'information que l'on a sur le système.

### III. Paradoxe de la mort thermique de l'Univers

L'application du deuxième principe de la thermodynamique à l'Univers, considéré comme un système isolé, a été faite pour la première fois par Clausius en 1865 : "Die entropie der Welt strebt einem Maximum zu" (L'entropie du monde tend vers un maximum). Elle a conduit H. Helmholtz au paradoxe de la mort thermique de l'Univers. En effet, la transposition sans précautions de l'interprétation précédente au cas de l'Univers conduit à l'uniformité et donc à la disparition de toute structure (galaxies, étoiles, etc.), d'où la mort de l'Univers.

Or, les observations faites en astrophysique, telles que le décalage spectral du rayonnement émis par les galaxies, découvert par E. Hubble en 1927, et le rayonnement du fond du ciel à 2,72 K, prévu par G. Gamow dès 1946 et constaté en 1965 par A. Penzias et R. Wilson, tendent au contraire à conforter le modèle dit standard; selon ce dernier, proposé en 1928, par le chanoine G. Lemaître et l'astrophysicien A. Friedmann, l'Univers, en constante expansion, s'est progressivement structuré depuis un état homogène de particules, il y a environ 15 milliards d'années, jusqu'à maintenant où la matière est regroupée en une multitude d'étoiles et de galaxies.

Ce paradoxe a été levé grâce à l'analyse du rôle joué par les interactions, électromagnétique ou gravitationnelle, entre les différentes particules. Par exemple lors de la formation d'une molécule  $AB$  à partir des atomes constituants  $A$  et  $B$ , l'interaction électromagnétique s'accompagne d'une libération d'énergie, sous forme de photons, dont l'entropie doit être prise en compte dans le bilan entropique.

De même, l'énergie gravitationnelle, qui est négligeable devant l'énergie d'agitation thermique dans le cas d'un gaz confiné dans un récipient, devient primordiale lorsque le système de particules est autogravitant, c'est-à-dire soumis à la seule attraction gravitationnelle. Si ce confinement constitue effectivement un facteur de diminution de l'entropie, l'attraction provoque corrélativement une libération d'énergie à laquelle on doit associer une entropie

dont il faut tenir compte. Finalement, dans les systèmes autogravitants, le regroupement de la matière en structures complexes produit de l'entropie.

**IV. Paradoxe du démon de Maxwell**

Dans ce paradoxe soulevé en 1871, Maxwell considère un récipient isolé comportant deux compartiments *A* et *B* séparés par une trappe par laquelle peuvent passer les molécules d'un gaz. Il imagine un être placé près de la trappe, qu'il appelle démon, car capable en observant les molécules de ne laisser passer de *A* vers *B* que les molécules rapides, et de *B* vers *A* que les molécules lentes (Fig. 1).

Dans ces conditions, la température de *B* s'élève et celle de *A* s'abaisse, ce qui est en contradiction avec le deuxième principe puisque, pour un tel système qui est isolé, la production d'entropie  $S^P = \Delta S$  serait négative.

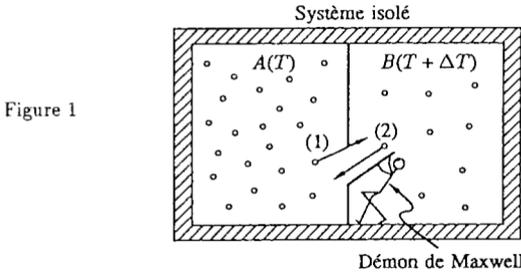


Figure 1

Pour préciser l'analyse supposons que les gaz dans les deux compartiments *A* et *B* soient parfaits, diatomiques et à des températures légèrement différentes.  $T_A = T$  et  $T_B = T + \Delta T$  avec  $\Delta T \ll T$  [5]. On sait que les molécules ont une énergie moyenne égale à  $\mathcal{E}_0 = 5k_B T/2$ . Si le démon laisse passer une molécule rapide (1) d'énergie  $\mathcal{E}_0 + \varepsilon$  de *A* vers *B* et laisse passer une molécule lente (2) d'énergie  $\mathcal{E}_0 - \varepsilon$  de *B* vers *A*, la variation d'entropie du système s'écrit :

$$\Delta(S_A + S_B) = \Delta S_A + \Delta S_B$$

avec

$$\Delta S_A = \frac{\mathcal{E}_0 - \varepsilon}{T} - \frac{\mathcal{E}_0 + \varepsilon}{T} = -\frac{2\varepsilon}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S_B = \frac{\mathcal{E}_0 + \varepsilon}{T + \Delta T} - \frac{\mathcal{E}_0 - \varepsilon}{T + \Delta T} = \frac{2\varepsilon}{T + \Delta T}$$

Par conséquent :

$$\Delta(S_A + S_B) = \frac{2\varepsilon}{T + \Delta T} - \frac{2\varepsilon}{T} = -2\varepsilon \frac{\Delta T}{T^2} < 0,$$

ce qui est paradoxal. En réalité, l'observation s'accompagne nécessairement d'une création d'entropie, car le démon ne peut choisir efficacement les molécules que s'il les voit, par exemple en les éclairant à l'aide d'une lampe. Le faisceau lumineux interagit alors avec les molécules en absorbant un photon d'énergie  $h\nu$  au moins égale à l'excédent ou défaut d'énergie  $\varepsilon$  ; si le filament de la lampe est à la température  $T_f$ , la variation d'entropie du système global récipient-démon, due à l'observation de la molécule (1) qui passe de *A* vers *B*, est :

$$\Delta S_{obs,1} = \frac{-h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T + \Delta T},$$

le premier terme traduisant la variation d'entropie du démon et le second celle de la molécule 1 observée. De même, on a, pour l'observation de la molécule (2) qui passe de  $B$  vers  $A$  :

$$\Delta S_{obs,2} = -\frac{h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T}.$$

Il en résulte que :

$$\Delta S_{obs} = \Delta S_{obs,1} + \Delta S_{obs,2} \simeq -\frac{2h\nu}{T_f} + \frac{2h\nu}{T} = \frac{2h\nu}{T} \left( \frac{T_f - T}{T_f} \right).$$

On en déduit le bilan réel d'entropie du système global :

$$\Delta S_t = -\frac{2\varepsilon}{T} \frac{\Delta T}{T} + \frac{2h\nu}{T} \left( \frac{T_f - T}{T_f} \right).$$

Comme  $\Delta T/T \ll (T_f - T)/T_f$  et  $\varepsilon \sim h\nu$ , la variation d'entropie totale du système isolé réservoir-démon est positive.

Le paradoxe est donc levé grâce à la prise en compte de l'entropie produite au cours de l'observation, laquelle apparaît, même à un niveau élémentaire, comme une transformation irréversible.

## V. Mouvement brownien

On sait que le mouvement brownien, du nom du botaniste écossais R. Brown qui l'a observé pour la première fois, est le mouvement désordonné et incessant de petites particules en suspension dans un fluide sous l'action du bombardement par les molécules du fluide [6].

Ce fait semble en contradiction avec l'énoncé de Thomson (L. Kelvin) du deuxième principe de la thermodynamique, relatif à une machine monotherme, car le fluide de température uniforme fournit, de façon permanente, du travail aux particules en suspension.

Cette contradiction fut levée par Einstein en 1910 à partir des fluctuations du nombre  $\Omega$  d'états microscopiques accessibles. Nous savons en effet que, dans l'exemple du gaz dans les deux compartiments, la courbe  $\Omega = \Omega(n)$ , donnant le nombre d'états accessibles  $\Omega$  en fonction de l'écart  $n$  entre les nombres de particules dans les deux compartiments, est une gaussienne; les états correspondant à la totalité des  $N$  particules dans un seul des compartiments sont très peu probables mais possibles. On peut calculer, dans ce cas, la fluctuation d'entropie en comparant cette gaussienne à sa forme canonique :

$$\Omega = \Omega(0) \exp\left(-\frac{2n^2}{N}\right) \quad \text{et} \quad \Omega = \Omega(0) \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma^2}\right)$$

d'où l'écart quadratique moyen  $\sigma = \sqrt{N}/2$ . On en déduit :

$$\Omega(\sigma) = \Omega(0) \exp(-0,5) \quad \text{et} \quad S(\sigma) = k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega(0) - \frac{k_B}{2}.$$

Ainsi, la fluctuation d'entropie vaut  $k_B/2$ , ce qui correspond à une fluctuation d'énergie de  $k_B T/2$ .

## VI. Interprétation microscopique de la création d'entropie

Pour que l'interprétation statistique de l'entropie soit complète, il importe de relier l'irréversibilité macroscopique des évolutions réelles à la description fondamentale en terme de collisions de particules (atomes, molécules, etc.).

Par exemple, dans le cas simple d'un gaz parfait, enfermé dans l'un des compartiments du récipient à deux compartiments de l'expérience de Joule et Gay-Lussac, l'entropie augmente lorsque le volume accessible croît, ce qui traduit l'irréversibilité macroscopique, alors que la description microscopique du gaz par des collisions entre particules s'appuie sur des équations dynamiques réversibles, c'est-à-dire invariantes par changement de la variable temps  $t$  en  $-t$ .

Cette contradiction entre l'irréversibilité macroscopique et la réversibilité des lois de la dynamique à l'échelle microscopique a constitué un problème majeur auquel Boltzmann apporta des réponses décisives dès 1872, même si ces réponses ne furent que partiellement comprises et finalement rejetées par la majorité de la communauté scientifique de l'époque.

L'analyse de Boltzmann a comme point de départ une équation de transport à laquelle satisfait la distribution statistique des vitesses  $f(\mathbf{v}, t)$ , en dehors de l'équilibre; cette équation, qui décrit l'évolution dans le temps de la fonction  $f$ , comporte un terme dû aux collisions qui n'est pas réversible.

Le résultat fondamental auquel on aboutit est le suivant [7] : l'origine microscopique de la création d'entropie, et donc de l'irréversibilité, réside dans la perte de corrélation entre les particules à la suite des collisions : deux particules qui entrent en collision ont des mouvements corrélés puisqu'elles acquièrent des quantités de mouvement reliées par les équations de conservation de la quantité de mouvement totale et de l'énergie; cependant, en raison des nombreux chocs qu'elles subissent de la part des autres particules du gaz, leur corrélation initiale s'amenuise au cours du temps jusqu'à devenir nulle. Au bout d'une certaine durée, caractéristique de l'évolution du système, les mouvements de toutes les particules sont alors totalement décorrélés; c'est le chaos moléculaire.

Enfin, citons le paradoxe de Gibbs relatif au mélange de deux gaz; si ces derniers sont différents, on obtient bien une augmentation d'entropie conformément à l'analyse théorique, alors que s'ils sont identiques cette analyse ne convient pas car les molécules sont indiscernables.

## Références

- [1] J.Ph. Pérez et A.M. Romulus, *Thermodynamique, fondements et applications*, Masson, Septembre 1993.
- [2] I. Prigogine, *Thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod, 1968
- [3] P. G.Landsdorff et I. Prigogine, *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, 1971
- [4] L. Brillouin, *La science et la théorie de l'information*, Jacques Gabay, 1988 (1ère édition en 1952)
- [5] F. Yu, *Optics and information theory*, John Wiley, 1976
- [6] B. Lavenda, *Le mouvement brownien, L'ordre du chaos*, pour la Science, diffusion Belin, 1989
- [7] I. Prigogine et I. Stengers, *La nouvelle alliance*, Gallimard, 1979.