

## Formule de Boltzmann

*Le texte suivant a pour but d'aborder la notion d'entropie d'un point de vue statistique. Après une introduction basée sur l'exemple simple d'un jeu de dé, l'étude de la détente de Joule-Gay-Lussac sera développée en confrontant les points de vue classique et statistique. Cette situation expérimentale, fondamentale, permet d'approcher les règles d'évolution d'un système, en l'occurrence un système isolé, telles qu'elles sont posées par le second principe de la thermodynamique.*

Les événements complexes de notre environnement s'analysent en termes d'une grande quantité d'événements simples à l'échelle des particules constituant la matière. Il convient donc de distinguer l'échelle macroscopique (celle à laquelle nous avons accès) et l'échelle microscopique (dont nous ne percevons que des effets moyens).

L'état microscopique, ou micro-état, d'un système physique serait décrit par la donnée de l'état individuel de chacune des particules qui le constituent. L'état macroscopique, ou macro-état sera déterminé par la valeur des grandeurs macroscopiques décrivant le système à notre échelle de perception (pour un gaz, ce seront sa pression, son volume, sa température).

### Jeux de dés.

Avant d'aborder l'étude d'un système de particules physiques, entamons notre analyse sur l'exemple du jeu de dés.

Le lancer d'un dé, et le résultat obtenu, est un événement typiquement aléatoire : pour un dé (non pipé), la probabilité de donner les valeurs 1, 2, 3, 4, 5 et 6 est strictement identique. Elle est donc de  $1/6$ .

On lance maintenant deux dés en même temps, et l'on retient pour résultat la somme des valeurs obtenues. Ce résultat peut donc aller de 2 (les deux dés présentes la face 1) à 12 (les deux dés présentent la face 6). On s'interroge sur le résultat le plus probable.

Le tableau ci-dessous donne l'ensemble des résultats possibles, les lignes correspondent aux valeurs possibles pour le dé n°1 et les colonnes à celles du dé n°2 :

	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
2	3	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8	9
4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11
6	7	8	9	10	11	12

On visualise  $6 \times 6 = 36$  événements possibles, tous de même probabilité, si l'on prend en compte les valeurs individuelles données par les deux dés. Ces événements représentent des **événements simples**.

Au contraire, le résultat global, somme des valeurs des deux dés, constitue un **évènement composite**. Par le décompte des cases concernées, on constate que la probabilité de réalisation d'un évènement composite n'est pas uniforme : le résultat 7 est le plus probable ( $6/36 = 1/6$ ) car réalisé par un grand nombre d'évènements simples alors que les résultats 2 et 12 sont les moins probables puisque réalisés par 1 seul évènement simple ( $1/36$ ).

Pour la suite de l'exposé, non allons modifier notre vocabulaire, en nommant **état microscopique** les évènements simples, et **état macroscopique** ce que l'on a présenté comme évènement composite.

Remarquons aussi que le problème n'est pas modifié selon que l'on envisage le résultat obtenu par un lancer de  $n$  dés au même instant, ou que ce résultat traduise le cumul des valeurs prises par un seul dé lancé  $n$  fois.

Recommençons le même jeu, mais avec trois dés. L'espace d'échantillonnage décrivant tous les évènements simples serait maintenant un cube, découpé en  $6 \times 6 \times 6 = 216$  petits cubes individuels représentant les micro-états, tous de même probabilité  $1/216$ . Les évènements composites (macro-états) vont de la valeur  $1 + 1 + 1 = 3$  à la valeur  $6 + 6 + 6 = 18$ . Les plus probables sont les résultats 10 et 11 avec une probabilité de  $27/216 \approx 0,12$ , tandis que les moins probables ne sont réalisés chacun que par 1 micro-état, (valeurs 3 et 18), donc de probabilité  $1/216 \approx 0,005$ .

En augmentant le nombre de dés, les évènements composites de valeurs extrêmes vont apparaître de moins en moins probables. Ainsi pour 10 dés (ou 10 lancers du même dé) la probabilité d'atteindre un résultat de valeur 10 ou 60 est de  $1/60.000.000$  environ !

En imaginant que l'on réitère indéfiniment l'expérience d'un lancer de 10 dés, il est évident que l'on n'observera que très rarement l'un de ces résultats, et qu'inversement des résultats situés autour de la valeur moyenne (35) seront beaucoup plus fréquemment rencontrés. La composition d'évènements individuels aléatoires, équiprobables, conduit à une observation d'évènements composites qui répond à une certaine détermination, ou du moins à une probabilité beaucoup plus élevée pour certains états macroscopiques.

### Formule de Boltzmann.

L'énoncé de cette formule est basée sur l'hypothèse micro-canonique, qui suppose que pour un système en équilibre, tous les micro-état sont équiprobables (même « canon » de probabilité pour les états microscopiques). Comme nous venons de l'introduire sur l'exemple précédent, cela n'empêche pas d'observer à l'échelle macroscopique (évènements composites) une probabilité très marquée pour certains macro-états.

En physique statistique, la **formule de Boltzmann** (1877) définit l'entropie micro-canonique d'un système physique à l'équilibre macroscopique, mais laissé libre d'évoluer à l'échelle microscopique entre  $\Omega$  micro-états différents, par :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann qui est égale à  $1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .  $\Omega$  est appelé le **nombre de complexions**, ou nombre de configurations du système.

Cette relation a été proposée par Ludwig Boltzmann vers les années 1870, alors que la notion d'états microscopiques était encore très spéculative, parce que les atomes et leurs propriétés quantiques étaient mal connus. Il a été en butte à la moquerie des scientifiques de son époque ce qui l'a vraisemblablement conduit au suicide. Aujourd'hui il est considéré comme le père fondateur de la thermodynamique statistique, la formule de Boltzmann contenant le sens profond du second principe de la thermodynamique.

Cette formule est gravée sur la tombe de Boltzmann (à Vienne en Autriche) sous la forme :  $S = k \log W$ .

(W renvoie au terme allemand « Warscheinligkeit », que l'on peut traduire par « vraisemblance »).

### ***L'entropie, une fonction d'état du système***

L'introduction par Boltzmann de cette *interprétation statistique* de l'entropie marque un tournant majeur dans la compréhension du passage d'une dynamique microscopique *réversible* à une évolution macroscopique *irréversible*.

La matière est formée de particules (molécules, atomes, électrons...) en perpétuel mouvement (agitation thermique) exerçant les unes sur les autres une force généralement attractive (interactions intermoléculaires) dont l'intensité décroît lorsque leur distance mutuelle augmente. Cette force peut devenir répulsive dans le cas de faibles distances entre les molécules, qui ne peuvent s'interpénétrer.

Dans un gaz cette distance est relativement grande, les interactions sont donc faibles, de sorte que les particules sont libres de se déplacer dans tout le volume qui leur est offert, mais subissent de nombreuses collisions au cours desquelles leur énergie varie.

Dans un liquide les distances mutuelles sont plus petites et les molécules sont moins libres : elles peuvent se déplacer dans tout le volume du liquide mais ne peuvent pas en sortir.

Dans un solide chaque molécule est liée élastiquement à ses voisines et vibre autour d'une position moyenne fixe. Il en résulte que, dans tous les cas, la position et l'énergie de chaque particule sont aléatoires.

La somme des énergies de toutes les particules d'un système thermodynamique donné s'appelle l'énergie interne  $U$  du système. Lorsque le système est **isolé**, c'est-à-dire qu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur, on dit que ce système se trouve dans l'ensemble micro-canonique.

Son état macroscopique est caractérisé par son volume  $V$  et son énergie interne  $U$ . Cependant les particules peuvent être disposées dans le volume d'un très grand nombre de façons différentes. De même l'énergie interne peut être répartie sur les particules d'un très grand nombre de façons différentes.

Chaque façon de placer les molécules dans le volume et de leur distribuer l'énergie interne s'appelle une configuration microscopique de l'état macroscopique caractérisé par le volume  $V$  et l'énergie interne  $U$ .

Le nombre de complexions  $\Omega$  et donc l'entropie sont donc fonction de l'état du système, décrit par les valeurs de volume  $V$  et d'énergie interne  $U$  :  $S = S(U, V)$ .

Le nombre de particules étant, dans un système macroscopique, immensément grand (de l'ordre de  $10^{23}$ ) le nombre  $\Omega(U, V)$  de ces configurations microscopiques est lui-même immensément grand.

L'entropie  $S$  (fonction de  $U$  et  $V$ ) définie par la formule de Boltzmann :  $S = k_B \ln(\Omega)$  prendra des valeurs en accord avec celles prévues par la théorie classique du fait de la valeur choisie pour  $k_B$ , ce qui mène à choisir une valeur :  $k_B = 1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

### ***Un équilibre statistique***

Un système évolue en permanence d'une configuration microscopique à une autre, jusqu'à ce qu'il atteigne l'équilibre. On admet alors le principe fondamental suivant :

Étant donné un système isolé en équilibre, il se trouve avec des probabilités égales dans chacun de ses micro-états accessibles.

Cet axiome est l'énoncé le plus profond du deuxième principe de la thermodynamique.

### ***Equilibre et maximum d'entropie.***

L'axiome précédent peut être formulé d'une autre manière :

Un système isolé atteint l'équilibre lorsque son entropie devient maximale.

Ces deux manières de formuler le principe fondamental de la physique statistique sont équivalentes. La notion d'équilibre est liée à celle de système soumis à des contraintes extérieures. La définition du système est très importante, et on considère ici, que le système se trouve dans l'ensemble micro-canonique.

### ***Une grandeur additive***

L'entropie jouit de la propriété d'additivité (on dit que c'est une grandeur extensive) : l'entropie d'un système à l'équilibre est égale à la somme des entropies de chacune de ses parties.

Par exemple si l'on sépare le système en deux parties, d'entropies respectives  $S_1$  et  $S_2$  et ayant pour chacune des parties  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  configurations, l'entropie globale  $S$  est égale à  $S_1 + S_2$ .

$$D'où : S = S_1 + S_2 = k_B \cdot \ln(\Omega_1) + k_B \cdot \ln(\Omega_2) = k_B \cdot \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2)$$

Cette expression doit correspondre à l'entropie de l'ensemble du système, dont le nombre de complexions est  $\Omega$ , avec  $S = k_B \cdot \ln(\Omega)$

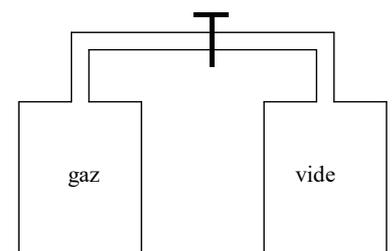
Il s'ensuit que le nombre de configurations du système est  $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ . Le nombre de complexions d'un macro-état d'un système donné est le produit des nombre de complexions des différentes parties du système. On conçoit ici que la propriété d'extensivité de l'entropie est directement liée à la propriété d'indépendance des micro-états relatifs aux sous parties d'un système.

### **Détente de Joule Gay-Lussac**

Cette expérience consiste en une mise en communication de deux enceintes rigides et thermiquement isolées, l'une d'elle étant initialement vide.

L'expérience montre que le gaz contenu dans l'autre enceinte va finalement se répartir dans l'ensemble du système lorsque les deux compartiments sont mis en communication.

Un processus inverse, où le gaz initialement réparti irait spontanément s'accumuler dans un seul des compartiments est hautement improbable...



Il supposerait une information des particules les décidant à aller dans un compartiment plutôt que dans un autre, dont on ne peut concevoir l'origine.

La transformation se fait sans échanges énergétiques avec l'extérieur (parois rigide, pas de travail des forces pressantes, parois calorifugées, pas de transfert thermique).

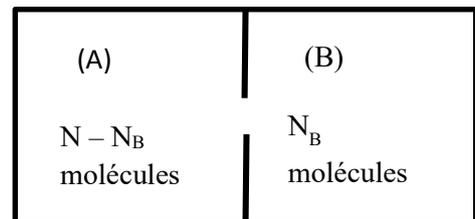
Considérons un gaz ayant le comportement d'un gaz parfait, c'est à dire dans des conditions de température et de pression telles que l'interaction entre les molécules n'ait pas d'effet mesurable, l'énergie interne ne dépend alors que de la température du gaz. La transformation étant iso-énergétique, la température restera invariante. L'état d'agitation thermique des molécules du gaz n'est pas modifié par la détente, elles conservent la même distribution statistique de leurs vitesses.

Du point de vue statistique, il nous faudrait définir chaque micro-état du système par la donnée de l'ensemble des variables d'état de chacune des particules du système (le gaz) : position, vitesse, ...

C'est évidemment impossible : le nombre de particules est de l'ordre d'une mole ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) chacune demandant plusieurs informations pour définir son état.

Nous allons schématiser le problème en ne retenant pour seule information de l'état individuel des molécules du gaz le fait qu'elle se trouve dans le compartiment (A) ou le compartiment (B) du dispositif.

On suppose que les volumes des parties (A) et (B) sont identiques. La probabilité individuelle, pour une molécule donnée, de se trouver en (A) ou en (B) est donc égale.



Pour un gaz contenant  $N$  particules, le nombre de micro-états est  $2^N$  puisqu'il correspond à 2 possibilités pour chacune des  $N$  particules.

Un macro-état, qui en pratique correspondrait à une mesure de la pression existant dans l'un des compartiments, sera ici défini par la donnée du nombre  $N_B$  de particules situées dans la partie (B), le nombre de particules dans la partie (A) étant la valeur complémentaire  $N - N_B$ .

Le nombre  $\Omega$  de micro-états réalisant le macro-état  $N_B$  correspond au nombre de façon de choisir  $N_B$  particules parmi  $N$ .

$$\Omega = \binom{N}{N_B} = \frac{N!}{N_B! (N - N_B)!}$$

On peut montrer que la valeur de  $\Omega$  est maximale pour  $N_B = N/2$ . Pour discuter la probabilité d'observer un macro-état différents de cette situation, nous introduirons la quantité  $n$ , traduisant l'écart d'effectif des particules situées en (B) par rapport à  $N/2$  :  $N_B = N/2 + n$ .

Le nombre de complexion  $\Omega$  est donc fonction de cette quantité  $n$  selon :

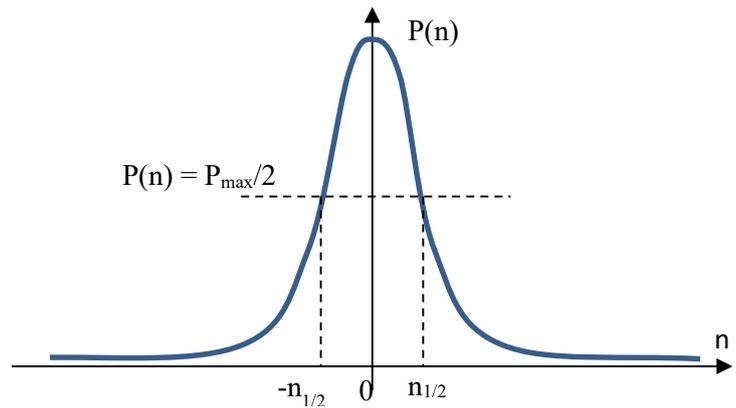
$$\Omega = \binom{N}{N_B} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + n\right)! \left(\frac{N}{2} - n\right)!}$$

Dans l'hypothèse micro-canonique, pour laquelle tous les micro-état sont équiprobables, la probabilité d'obtention d'un macro-état déterminé par la valeur  $n$  sera  $P(n) = \Omega/2^N$ .

Pour  $N$  suffisamment grand, on montre mathématiquement que  $P(n)$  est décrite par une fonction de forme :

$$P(n) = P(0) \cdot \exp\left(-\frac{2n^2}{N}\right)$$

où  $P(0)$  est la valeur de probabilité correspondant à l'état  $N_B = N/2$  ou  $n = 0$ , maximum de  $P(n)$ .



Lorsque l'on va laisser évoluer ce système isolé librement vers son état d'équilibre, c'est à dire vers l'état d'équilibre micro-canonique où tous les micro-états seront équiprobables, l'état macroscopique le plus probablement observé sera celui de nombre de complexions  $\Omega$  le plus élevé. Cet état correspond au maximum de probabilité présenté sur la courbe précédente.

La formule de Boltzmann  $S = k_B \cdot \ln(\Omega)$  montre alors que l'entropie du système sera maximale.

Ce maximum d'entropie pour ce système isolé correspond à une répartition sensiblement égale des molécules entre les deux compartiments, conformément à l'observation macroscopique que l'on peut en faire.

La théorie prévoit une probabilité non nulle d'avoir un écart à cette situation de partage égal des particules entre les deux compartiments. En toute rigueur, il n'est pas strictement impossible d'observer un état macroscopique pour lequel on aurait un écart marqué d'effectif de population. Néanmoins cette probabilité va devenir infime si l'on raisonne sur des systèmes à grand nombre de particules.

La thermodynamique relève de systèmes ayant un grand nombre de particules. Les fluctuations d'effectifs envisageables dans ce cas deviendront indétectables, la mesure de ces fluctuations par le biais des grandeurs macroscopique, comme la pression, n'est pas possible.

### Questions :

1. Au moyen d'une calculatrice graphique, examiner et relever l'allure de la fonction  $P(n)$  pour des valeurs de  $n$  situées entre  $n = -N/2$  et  $n = +N/2$  pour des effectifs  $N = 10$  et  $N = 100$ . Conclusion ?

2. On considère le cas d'un gaz constitué de 100 molécules. Evaluer la quantité  $n_{1/2}$  de l'écart  $n$  pour laquelle la probabilité est égale à la moitié de la probabilité maximale. Que cela représente-t-il en valeur relative ?

Reprendre le même calcul pour un gaz comportant une mole de molécules ( $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ ). Evaluer de même  $n_{1/2}/N$ . Les fluctuations des quantités de matière présentent dans les deux compartiments seront-elles observables dans ce cas ?

3. On considère la situation de la détente de Joule Gay-Lussac décrite plus haut, réalisée pour  $n$  moles d'un gaz parfait amenées à se répartir dans deux compartiments de volume identique. A l'état initial, le gaz était situé dans l'un des compartiments. On rappelle que pour un gaz parfait, on montre que :

$$S = n \cdot S_m(T, V) = nC_{vm} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + n \cdot S_{m0}$$

où  $S_{m0}$  est la valeur d'entropie molaire d'un état de référence ( $T_0, V_0$ ).

Exprimer la création d'entropie durant la transformation.

4. En prenant le point de vue statistique exposé au dernier chapitre, pour un gaz parfait subissant la détente de Joule Gay-Lussac, comportant  $N = n \cdot N_V$  molécules, expliquer la valeur du nombre de complexion :

- à l'état initial :  $\Omega = 1$

- à l'état final :

$$\Omega = \binom{N}{N/2} = \frac{N!}{[(N/2)!]^2}$$

5. La formule de Stirling permet d'obtenir une expression approchée du logarithme d'une factorielle :  $\ln(p!) \approx p \cdot \ln(p) - p$ .

En déduire la variation d'entropie du gaz dans la détente et comparer le résultat ainsi obtenu à celui issu de l'étude classique.

Pourquoi les valeurs de création d'entropie obtenues dans ces deux modèles sont-elles identiques ? En particulier, pourquoi le fait de ne pas prendre en compte l'état de vitesse des molécules n'a pas eu d'incidence sur cette étude ?

6. Un solide cristallisé voit ses particules ramenées à leur niveau énergétique fondamental lorsque la température absolue tend vers 0 K. Vers quelle valeur va tendre alors son nombre de complexion ? Quelle sera alors sa valeur d'entropie ?

7. Comme le montre l'étude des *transitions de phase*, l'entropie massique du liquide est supérieure à celle du solide, La vaporisation et la sublimation sont des transformations dont la variation d'entropie associée est positive. Justifier ces affirmations.

8. Pourquoi l'entropie de l'univers augmente-t-elle au cours du temps ?

N'est-ce pas contradictoire avec l'évolution de la vie dont les formes sont de plus en plus organisées (des molécules organiques simples à l'homme, en passant par les êtres unicellulaires) ? Quelle est la plus grande source d'entropie dans notre système solaire ?

Réponses :

1. Courbe gaussienne, dont le pic central (autour de  $n=0$ ) est d'autant plus resserré que  $N$  est grand.
2.  $P(n) = P(0)/2$  amène :

$$n_{1/2} = \sqrt{N} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{2}}$$

Pour  $N = 100$  :  $n_{1/2} \approx 6$ , donc en valeur relative  $n_{1/2}/N = 0,06 = 6 \%$ .

Pour  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  :  $n_{1/2} \approx 4,5 \cdot 10^{11}$ , donc en valeur relative  $n_{1/2}/N = 7,6 \cdot 10^{-13}$ . Ecart absolument indétectable par la mesure des grandeurs macroscopiques.

3. Détente à énergie interne constante d'un gaz parfait. Par la première loi de Joule,  $U = U(T)$ , sa température reste inchangée.  $\Delta S = n \cdot R \cdot \ln(V_f/V_i)$  avec  $V_f = 2 \cdot V_i$ . Comme la transformation est adiabatique, pas d'échange d'entropie  $S_e = 0$ . Il vient finalement  $S_c = \Delta S = n \cdot R \cdot \ln 2$ .
4. Etat initial  $\Omega_i = 1$  car toutes les molécules sont dans le même compartiment. Etat final, les molécules sont partagées à parts égales dans les deux compartiments, d'où  $\Omega_f$ .
5.  $\Delta S = k_B \cdot \ln(\Omega_f) - k_B \cdot \ln(\Omega_i)$ ; après calcul  $\Delta S = n \cdot N_v \cdot k_B \cdot \ln 2 = n \cdot R \cdot \ln 2$  même valeur que par l'étude classique. La température étant inchangée, la distribution statistique des vitesses n'est pas modifiée par la détente. Seule la variation de volume, et donc la multiplication des possibilités d'agencement des positions des molécules est augmentée.
6. A  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ,  $\Omega$  tend vers 1, et donc l'entropie  $S = k_B \cdot \ln \Omega$  tend vers  $0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Ce résultat constitue le théorème de Nernst, aussi appelé troisième principe de la thermodynamique. Il fixe une référence pour la valeur d'entropie, à partir de laquelle l'entropie d'un corps dans un état donné est fixé. À zéro kelvin, l'agitation thermique s'arrête, le gaz se trouve alors dans l'état fondamental de plus basse énergie, puisque son énergie devant être minimale, elle sera à sa valeur minimale pour chacune des particules le constituant. Deux cas sont possibles :
  - Si l'état fondamental est *non-dégénéré*, il n'y a qu'une seule configuration et l'entropie est nulle  $S = 0$ .
  - Si l'état fondamental est *dégénéré*, il existe en général un nombre fini d'états dégénérés, c'est à dire d'états quantiques distincts pour lequel on a même valeur de l'énergie de la particule. Si  $g$  est ce nombre, l'entropie prend sa valeur minimale pour  $S_0 = k_B \cdot \ln(g)$ . Vue la valeur de la constante de Boltzmann  $k_B$ , la valeur de l'entropie dans l'état fondamental reste donc très faible, même si elle n'est pas nulle.
7. La fusion d'un corps pur fait passer son organisation de celle d'un cristal solide, ordonné, 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. L'entropie massique du liquide est donc supérieure à celle du solide, comme le montre de fait 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, c'est à dire de plus grand nombre de complexions. Cela conduit dans chaque cas à une augmentation de l'entropie au cours de la transformation.
8. L'univers dans son ensemble va évoluer vers plus de complexion, mais un système non isolé, qui échange de l'entropie avec l'extérieur, peut diminuer sa propre entropie, donc s'organiser, tout en le faisant dans des processus réels, irréversibles, qui créent globalement de l'entropie.  
C'est par l'échange qu'ils ont avec l'extérieur que les systèmes vivants en particulier, peuvent s'organiser, se structurer.  
La plus grande source d'entropie de notre système solaire est le Soleil lui-même : les réactions nucléaires qui ont lieu en son sein consistent entre autre à transformer de la matière en énergie, énergie qui est ensuite diffusée dans l'ensemble de l'espace sous forme de photons. D'une façon plus générale les étoiles, en créant ces photons, créent un très grand nombre de particules, augmentant ainsi l'entropie de l'univers.