

**Sébastien Bourdreux**  
Agrégation de Physique  
*Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand*

**Notion d'état microscopique.  
Interprétation statistique de  
l'entropie. Exemples**

Mars 2003

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Définition statistique de l'entropie</b>	<b>5</b>
1.1	Postulats de la physique statistique . . . . .	5
1.2	Entropie statistique . . . . .	5
1.3	Théorie informative de l'entropie . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Système de particules discernables à deux états</b>	<b>9</b>
2.1	Intérêt de l'étude . . . . .	9
2.2	Entropie du système . . . . .	10
2.3	Variation du nombre d'états accessibles . . . . .	11
2.4	Fluctuation d'entropie : le mouvement brownien . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Quelques exemples simples</b>	<b>13</b>
3.1	L'entropie du gaz parfait monoatomique . . . . .	13
3.1.1	Nombre d'états accessibles . . . . .	13
3.1.2	Expression de l'entropie . . . . .	15
3.1.3	Entropie de mélange . . . . .	15
3.2	La détente de Joule . . . . .	16
3.2.1	Irréversibilité du phénomène . . . . .	16
3.2.2	Etude des fluctuations . . . . .	16
3.3	Entropie de fusion . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Echanges avec l'extérieur</b>	<b>18</b>
4.1	Formule de Boltzmann . . . . .	18
4.2	Fonction de partition . . . . .	20
4.3	Formule de Sackur-Tetrode pour le GP monoatomique . . . . .	20
4.3.1	Fonction de partition du gaz . . . . .	21
4.3.2	Fonction de partition d'une particule . . . . .	21
4.3.3	Expression de l'entropie . . . . .	22
<b>5</b>	<b>Interprétations microscopiques du macroscopique</b>	<b>23</b>
5.1	1er principe : travail et chaleur . . . . .	23
5.2	Théorème $\mathcal{H}$ de Boltzmann . . . . .	24
5.3	Paradoxe du démon de Maxwell (1871) . . . . .	25

## Introduction : l'échelle microscopique

La science que nous allons effleurer permet de faire le lien entre les mondes macroscopiques et microscopiques. A notre échelle, macroscopique, on peut définir l'état (ou macroétat) d'un système en se donnant les valeurs de toutes ses variables thermodynamiques indépendantes : pour le gaz parfait, il suffit de fixer trois termes parmi la pression P, le volume V, la température T ou le nombre de particules N.

Un corps macroscopique est constitué d'un ensemble extrêmement grand de composants élémentaires (particules) tels que les atomes, les molécules, les électrons, les nucléons ... Au niveau de ces constituants, on étudie le système à l'échelle microscopique. Les constituants élémentaires des corps sont

- extrêmement petits : leurs propriétés sont souvent dominées par les phénomènes quantiques
- extrêmement nombreux : on ne peut les traiter individuellement, mais comme éléments particuliers d'un ensemble aux propriétés plus globales

A un instant donné, les particules d'un système sont dans une certaine configuration qu'on appelle *micro-état*. Il est impossible de déterminer le micro-état d'un système macroscopique : en effet, pour une mole de gaz ( $\mathcal{N}$  particules), il faudrait connaître  $3\mathcal{N}$  positions et  $3\mathcal{N}$  vitesses...

Voyons quelques exemples de définitions de microétats.

- *l'atome d'hydrogène* : l'étude quantique de ce système montre qu'une configuration correspond à la donnée de l'ensemble des nombres quantiques  $(n, l, m, s, s_z)$  : c'est un micro-état. Dans le cas où plusieurs configurations correspondent à la même énergie, on dit que le niveau est dégénéré. Cependant, l'impossibilité de décrire précisément l'orbite électronique fait apparaître une difficulté qu'on explicitera un peu plus tard.
- *l'oscillateur harmonique à une dimension* : les niveaux d'énergie ont pour expression

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

Ces niveaux ne sont pas dégénérés, et même l'état fondamental ( $n=0$ ) correspond à des oscillations.

Cette dernière observation peut être explicitée en regard du principe d'incertitude d'Heisenberg. Dans le cas d'un seul degré de liberté (x),

on peut en effet écrire que le plus petit domaine de l'espace des phases à considérer est

$$\Delta x \Delta p_x = h$$

Dans le cas d'une particule, ce domaine mesure  $h^3$ .

Au cours de cette leçon, nous allons essayer de comprendre à partir de l'étude probabiliste de la structure microscopique de systèmes physiques simples quelle est l'origine des lois, notamment celles concernant l'entropie, qui ont été déjà étudiées, et qui déterminent les propriétés thermodynamiques de ces systèmes.

# 1 Définition statistique de l'entropie

## 1.1 Postulats de la physique statistique

Tous les microétats accessibles à un système isolé en équilibre sont équiprobables : on parle d'**hypothèse microcanonique**. Si  $\Omega(E)$  est le nombre de microétats accessibles à un système isolé en équilibre, la probabilité pour qu'il soit dans un micro-état donné est égale à  $\frac{1}{\Omega(E)}$ . Si ce n'est pas le cas, le système est hors d'équilibre et il va évoluer de manière à satisfaire au postulat d'équiprobabilité.

A un instant donné, un système macroscopique en équilibre se trouve dans un état microscopique donné et un seul. Au cours du temps, le système change de micro-état par suite des interactions résiduelles associées à l'incertitude en énergie  $\delta E$ . Sur un temps "infini" (très long), le temps passé par le système dans chacun des micro-états est le même pour tous (premier postulat). Il est tout à fait possible d'envisager l'évolution à un instant donné d'un ensemble de systèmes plutôt que celle d'un système au cours du temps. Ceci constitue l'**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.

## 1.2 Entropie statistique

Le nombre  $\Omega(E)$  d'états accessibles à un système dont l'énergie est égale à  $E$  est une quantité importante en physique statistique. Il s'agit d'un nombre extrêmement grand pour les systèmes macroscopiques dont la température n'est pas proche du zéro absolu.

*$\Omega(E) \propto E^f$  où  $f$  est le nombre de degrés de libertés du système.  
Pour un système de  $N$  particules de spin  $\frac{1}{2}$ , on a  $2^N$  micro-états possibles. Pour  $N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  particules, le nombre de micro-états nécessiterait, à raison de 5 chiffres par cm,  $3,6 \cdot 10^{20}$  m, soit  $3,8 \cdot 10^4$  al (rayon de notre Galaxie) pour être écrit!!*

Compte tenu de la grandeur de ce nombre, et pour tenir compte de l'additivité de la grandeur définie (soit de la multiplicativité des  $\Omega$ ), on utilise préférentiellement le logarithme népérien de  $\Omega(E)$ . Cette fonction monotone

ne change en rien les variations de  $\Omega(E)$  et est adimensionnée ; en revanche, la grandeur

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

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, a les dimensions de l'entropie thermodynamique (le  $J.K^{-1}$ ), et porte le nom d'*entropie statistique*. Le choix de la constante  $k_B$  s'impose par respect de la définition kelvinienne de l'échelle des températures (ici la température statistique vérifiant  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$ , à différencier de la température absolue - cinétique, d'agitation moléculaire - de la thermodynamique). On peut considérer que cette entropie statistique constitue la forme microscopique de l'entropie thermodynamique.

Pour caractériser l'état macroscopique observé d'un système à l'équilibre, Boltzmann fit donc l'hypothèse suivante :

*Pour un système isolé, en équilibre, l'état macroscopique observé est l'état macroscopique le plus probable, c'est-à-dire celui pour lequel l'entropie statistique est maximale.*

### 1.3 Théorie informative de l'entropie

Shannon fit le lien avec une théorie de l'information très abordable : un message contient d'autant plus d'informations qu'il est peu probable et donc surprend davantage à sa réception ; aux limites, lorsqu'un message est totalement prévisible (probabilité  $P_s = 1$ ) l'information qu'il contient est nulle, alors que s'il est parfaitement original ( $P_s = 0$ ), l'information qu'il transmet est infinie.

Considérons un système à  $N$  micro-états accessibles. On est amené à définir l'information manquante de ce système  $\mathcal{I}(N)$ <sup>1</sup> telle que  $\mathcal{I}(1) = 0$  et  $\mathcal{I}(M) > \mathcal{I}(N)$  si  $M > N$ .

L'additivité de cette information manquante conduit à la définir sous la forme logarithmique

$$\mathcal{I}(N) = C \ln N$$

Cette expression très proche de celle de l'entropie statistique amène à poser  $C = k_B$  et à parler d'*entropie d'information*.

---

<sup>1</sup>L'information qu'on a sur le système peut s'évaluer par le quantité  $-\mathcal{I}$ , minimale si l'information manquante est maximale, et inversement.

On écrira la probabilité d'occuper le micro-état  $s$   $P_s$ . Dans ce cas, on aura évidemment

$$\sum_{s=1}^N P_s = 1$$

. Considérons un ensemble de  $N$  systèmes identiques ; lorsque  $N \rightarrow \infty$ ,  $N P_s$  systèmes correspondent au cas où l'état microscopique est  $s$ . Cependant, système après système, on ne sais pas dans quel ordre les résultats apparaissent. Toutes les possibilités étant équiprobables, leur nombre est

$$\frac{N!}{\prod_{s=1}^N (N P_s)!}$$

On en déduit l'information manquante

$$\mathcal{I}_N = k_B (Ln(N!) - \sum_{s=1}^N Ln(N P_s!))$$

et dans le cas où  $N \rightarrow \infty$ , la formule de Stirling  $Ln n! = n Ln n - n$  permet d'obtenir

$$\mathcal{I}_N = k_B (N Ln(N) - N - \sum_{s=1}^N N P_s Ln(N P_s) + \sum_{s=1}^N N P_s)$$

soit en développant et en introduisant la normalisation des probabilités,

$$\mathcal{I}_N = -k_B N \sum_{s=1}^N P_s Ln(P_s)$$

c'est-à-dire, par système,

$$\mathcal{I} = \frac{\mathcal{I}_N}{N} = -k_B \sum_{s=1}^N P_s Ln(P_s)$$

Cette dernière expression constitue une définition de l'entropie d'information. Dans le cas où toutes les configurations sont équiprobables,  $P_s = \frac{1}{N}$  et on retrouve

$$\mathcal{I} = k_B Ln(N)$$

Dans le cas où la probabilité  $P_s$  dépend du micro-état  $s$ , le système n'est pas en équilibre statistique : la notion d'entropie statistique peut ainsi être généralisée à un système hors d'équilibre. L'équilibre statistique est atteint lorsque tous les micro-états accessibles sont équiprobables, c'est-à-dire lorsque

$$P_s = \frac{1}{\Omega(E)}$$

et dans ce cas, dans ce cas seulement,

$$\mathcal{I} = S = k_B \ln \Omega(E)$$

Il est donc possible, dans la suite de cette étude, de confondre S et I : à l'équilibre, l'entropie est maximum donc l'information est minimum. L'entropie constitue donc une mesure du désordre : plus il est grand, plus S est grande ; le désordre est maximum à l'équilibre.

Cherchons à vérifier ce que l'on obtient en déterminant le maximum de S lorsque la probabilité  $P_s$  varie. L'existence de la contrainte

$$\sum_s P_s = 1$$

permet d'utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange, selon laquelle rechercher le maximum de S revient à trouver celui de  $\mathcal{F}$  telle que

$$\mathcal{F} = -k_B \sum_s P_s \ln(P_s) + \lambda \left( \sum_s P_s - 1 \right) \quad (1)$$

soit la condition

$$\frac{d\mathcal{F}}{dP_s} = -k_B \ln(P_s) + \lambda = 0 \quad (2)$$

On en déduit ainsi

$$P_s = \exp\left(\frac{\lambda}{k_B} - 1\right) \quad (3)$$

On obtient donc que tous les états microscopiques d'un système isolé sont équiprobables, ce qui constitue l'hypothèse microcanonique.



Notons que dans ce cadre d'étude microcanonique, on écrira donc que  $P_s = \frac{1}{\Omega}$ , ce qui conduit à l'expression de l'entropie

$$S = -k_B \sum_s \frac{1}{\Omega} \text{Ln}\left(\frac{1}{\Omega}\right) = -k_B \left[\frac{1}{\Omega} \text{Ln}\left(\frac{1}{\Omega}\right)\right] \times \Omega \quad (4)$$

c'est-à-dire

$$S = k_B \text{Ln}(\Omega) \quad (5)$$

qui est inscrite sur la tombe de Boltzmann à Vienne, et que l'on prendra comme définition de l'entropie statistique.

## 2 Système de particules discernables à deux états

### 2.1 Intérêt de l'étude

Ce système joue un rôle très important en physique : il constitue un modèle simple et efficace pour étudier le comportement de systèmes physiques importants, tels qu'une assemblée de particules qui se répartissent dans les deux compartiments identiques  $C_1$  et  $C_2$  d'un récipient rigide et calorifugé une fois supprimée la cloison interne. Ce modèle permet encore d'interpréter la formation d'alliage par mélange binaire de métaux et d'expliquer les propriétés des matériaux paramagnétiques.

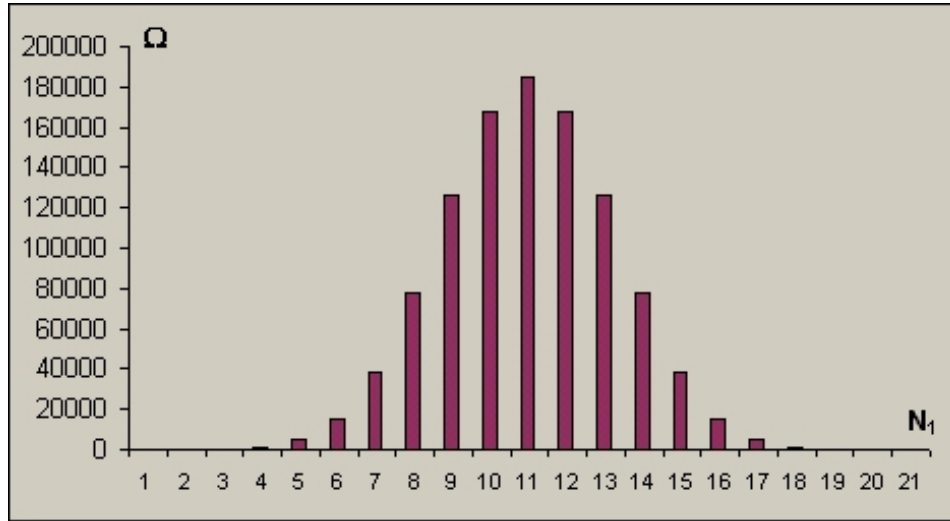
Lorsqu'une substance paramagnétique est plongée dans un champ magnétique  $\vec{B}$ , les moments magnétiques élémentaires associés aux édifices atomiques localisés qui la constituent acquièrent une énergie magnétique  $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  pouvant prendre deux valeurs. Si on désigne par  $N_1$  le nombre de moments magnétiques orientés selon  $\vec{B}$  et par  $N_2$  le nombre de ces moments orientés dans le sens opposé, l'aimantation de la substance a pour expression

$$\mathcal{M} = (N_1 - N_2) \mu$$

Le nombre  $\Omega$  d'états microscopiques correspond au nombre de façons d'obtenir  $N_1$  moments orientés suivant le champ parmi le nombre total  $N$  de moments magnétiques, c'est-à-dire à la combinaison

$$\Omega = C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

Ce nombre, qui vaut 1 pour  $N_1 = N$  ou  $N_1 = 0$ , est très élevé si  $N \rightarrow \frac{N}{2}$ , si ces nombres sont de l'ordre de grandeur de la constante d'Avogadro.



## 2.2 Entropie du système

Pour calculer l'entropie de ce système, utilisons à nouveau l'approximation de Stirling en partant de l'expression que l'on vient d'établir pour  $\Omega$  :

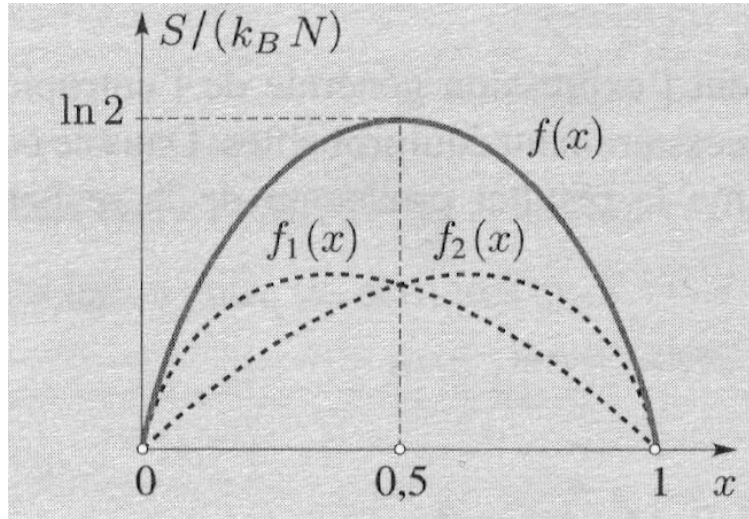
$$\frac{S}{k_B} = \text{Ln}(N!) - \text{Ln}((N - N_1)!) - \text{Ln}(N_1!) \quad (6)$$

$$\approx N \text{Ln}(N) - (N - N_1) \text{Ln}(N - N_1) - N_1 \text{Ln}(N_1) \quad (7)$$

Posons  $x = \frac{N_1}{N}$  la fraction de particules dans l'état 1. On a

$$\frac{S}{k_B} \approx -x \text{Ln}(x) - (1 - x) \text{Ln}(1 - x) = f_1(x) + f_2(x) = f(x) \quad (8)$$

Représentons ces fonctions sur  $[0,1]$ .



L'entropie est donc nulle pour  $x=0$  et  $x=1$ . En outre, la fonction  $f(x)$  passe par un maximum puisque

$$\frac{df}{dx} = -\ln(x) + \ln(1-x)$$

s'annule pour  $x = 0,5$  et

$$\left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{0,5} = \left(-\frac{1}{x} - \frac{1}{1-x}\right)_{0,5} = -4 < 0$$

### 2.3 Variation du nombre d'états accessibles

Le nombre d'états microscopiques en fonction de la fraction  $x$  s'obtient aisément :

$$\Omega(x) = e^{N f(x)}$$

Lorsque  $N$  est suffisamment grand, cette courbe a l'allure d'un pic centré en  $x = 0,5$ . Le développement de Taylor de cette fonction donne, autour de cette valeur centrale,

$$f(x) \approx f(0,5) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{0,5} (x - 0,5) + \left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{0,5} \frac{(x - 0,5)^2}{2} + o((x - 0,5)^3) \quad (9)$$

soit

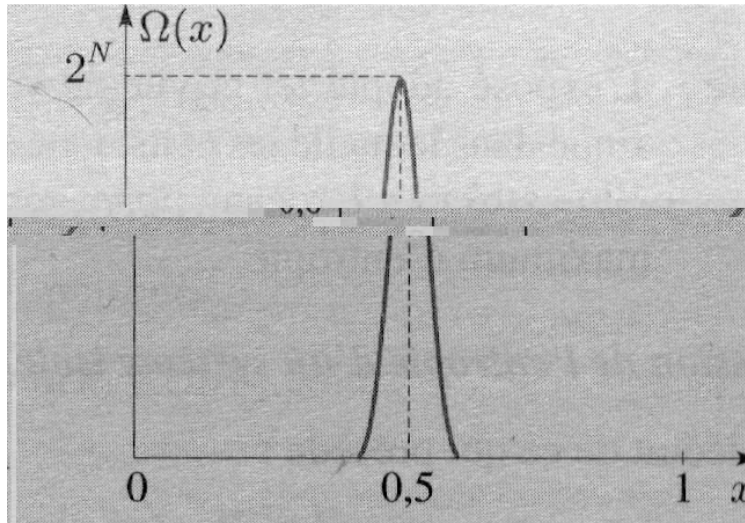
$$f(x) \approx \ln(2) - 2(x - 0,5)^2 \quad (10)$$

Par conséquent,

$$\Omega(x) = 2^N \exp\left[-\frac{2(Nx - \frac{N}{2})^2}{N}\right] \quad (11)$$

En introduisant l'écart  $n$  de  $N_1$  à  $\frac{N}{2}$ , et l'écart-type  $\sigma = \frac{N^{1/2}}{2}$ , le nombre d'états accessibles prend la forme d'une gaussienne

$$\Omega(n) \approx 2^N \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma^2}\right) \quad (12)$$



Le nombre d'états microscopiques dans l'état macroscopique le plus probable vaut  $\Omega(0) \approx 2^N$ . La largeur à mi-hauteur de la gaussienne est telle que

$$\Delta n = 2n \quad (13)$$

et

$$\exp\left(-\frac{2n^2}{N}\right) = \frac{1}{2} \quad (14)$$

On en tire

$$\Delta n = 2\left(\frac{N \ln(2)}{2}\right)^{1/2} = 1,175 N^{1/2} = 2,35 \sigma \quad (15)$$

## 2.4 Fluctuation d'entropie : le mouvement brownien

Cet effet, observée par le botaniste écossais Brown en 1827, est le mouvement désordonné et incessant de petites particules en suspension dans un fluide, sous l'action du bombardement par les molécules du fluide.

Cet effet, apparemment en contradiction avec l'énoncé de Kelvin du 2ème principe de la thermodynamique (Un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur) car le fluide de température uniforme semble fournir du travail aux particules en suspension de façon permanente.

Einstein lève cette contradiction en 1910 en considérant les fluctuations du nombre d'états microscopiques accessibles. Au regard de la courbe  $\Omega(n)$ , qui est une gaussienne donnant le nombre d'états accessibles en fonction de l'écart  $n = N_1 - \frac{N}{2}$ , les états correspondant à la totalité des N particules dans le même état 1 ou 2 sont très peu probables, mais possibles. La fluctuation du nombre d'états microscopiques accessibles entraîne une fluctuation de l'entropie : pour un écart à l'état macroscopique le plus probable égal à l'écart-type ( $n = \sigma$ ),

$$\Omega(\sigma) = \Omega(0) e^{-0,5} \quad (16)$$

donc

$$S(\sigma) = k_B \ln(\Omega(0)) - \frac{k_B}{2} \quad (17)$$

On observe donc une fluctuation d'entropie de  $\frac{k_B}{2}$ , c'est-à-dire une fluctuation d'énergie égale à  $\frac{k_B T}{2}$ .

## 3 Quelques exemples simples

### 3.1 L'entropie du gaz parfait monoatomique

Nous allons essayer de retrouver l'expression classique de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique, contenu dans un récipient de volume V, rigide et calorifugé.

#### 3.1.1 Nombre d'états accessibles

Les N molécules formant le gaz parfait étant sans interaction, en dehors des collisions élastiques entre elles et les parois, le nombre d'états microscopique  $\Omega$  peut se mettre sous la forme du produit de deux fonctions séparées,

l'une dépendant de la contrainte en volume, et l'autre de la contrainte en énergie interne (origine cinétique seule) :

$$S = k_B \text{Ln}(\Omega) = k_B \text{Ln}(Cte \times f(V) \times g(U)) \quad (18)$$

soit

$$S = k_B \text{Ln}(f(V)) + k_B \text{Ln}(g(U)) + Cte \quad (19)$$

L'influence de la contrainte en volume s'obtient en considérant que chaque particule, de volume élémentaire  $b_o$ , peut occuper tout le volume  $V$  disponible. Pour  $N$  particules, le nombre d'états accessibles est donc

$$\left(\frac{V}{b_o}\right)^N$$

et on en déduit

$$f(V) = Cte \times V^N$$

Le premier principe de la thermodynamique donne l'expression de la différentielle  $dS$  à travers l'identité  $dU = TdS - PdV$ , à savoir

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dU \quad (20)$$

Par ailleurs, on a déterminé une expression de  $S$  précédemment, qui conduit à la différentielle

$$dS = Nk_B \frac{dV}{V} + k_B \frac{d[\text{Ln}(g(U))]}{dU} dU \quad (21)$$

En identifiant les termes de ces expressions, on retrouve la loi des gaz parfaits et l'équation différentielle

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{d[\text{Ln}(g(u))]}{dU} \quad (22)$$

soit de manière équivalente, sachant qu'ici  $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ ,

$$\frac{d[\text{Ln}(g(u))]}{dU} = \frac{1}{k_B T} = \frac{3N}{2U} \quad (23)$$

En intégrant, on obtient

$$\text{Ln}(g(U)) = \frac{3N}{2} \text{Ln}(U) + \text{Cte} \quad (24)$$

c'est-à-dire

$$g(U) = \text{Cte} \times U^{3N/2}$$

On peut finalement en déduire le nombre d'états accessibles à l'aide de la constante  $K$  relative à une seule particule,

$$\Omega = K^N V^N U^{3N/2} \quad (25)$$

### 3.1.2 Expression de l'entropie

On en déduit immédiatement

$$S = Nk_B \left( \frac{3}{2} \text{Ln}(U) + \text{Ln}(V) + K \right) \quad (26)$$

soit encore

$$S = nR \left( \frac{3}{2} \text{Ln}(T) + \text{Ln}(V) + K \right) \quad (27)$$

### 3.1.3 Entropie de mélange

Considérons un récipient constitué de deux compartiments identiques, contenant un même nombre  $N$  de molécules de gaz parfaits monoatomiques différents (hélium et argon, par exemple). Lorsqu'on escamote la cloison de séparation, le volume accessible à toute molécule double, ce qui multiplie par  $2^N$  le nombre d'états accessibles de chaque gaz, comme le montre l'expression de  $\Omega$  pour le gaz parfait.

On en déduit la variation d'entropie du système après mélange à partir de l'augmentation d'entropie de chacun des gaz,

$$\Delta S = 2 \times k_B \text{Ln}(2^N) = 2nR \text{Ln}(2) \quad (28)$$

Si on tente d'appliquer ce résultat à deux gaz identiques, on trouve également la même variation d'entropie, alors que la situation physique réelle n'a pas changé. Ce paradoxe, connu sous le nom de paradoxe de Gibbs, vient de ce qu'on maintient ici l'hypothèse de discernabilité des particules, alors que les molécules de gaz sont identiques et non localisées. Le paradoxe est levé si l'on suppose l'indiscernabilité des particules identiques non localisées (postulat de la quantique statistique).

## 3.2 La détente de Joule

On considère un gaz initialement contenu dans l'un des deux compartiments d'un récipient à parois rigides et adiabatiques. Si on escamote à nouveau la cloison, le gaz occupe le volume accessible.

### 3.2.1 Irréversibilité du phénomène

La probabilité de trouver  $n$  particules dans le compartiment de droite ou de gauche s'écrit

$$p(n) = \frac{\Omega(n)}{\Omega_t}$$

et ceci explique tout de suite la notion d'irréversibilité : la probabilité que  $n$  soit égal à  $N$ , c'est-à-dire que toutes les particules soient restées dans le compartiment initial est  $p(N)$ . Notons aussi que

$$\Omega_t = \frac{1}{h^{3N}} (2V)^N U^{3N/2}$$

et

$$\Omega(N) = \frac{1}{h^{3N}} V^N U^{3N/2}$$

ce qui entraîne que

$$p(N) = \frac{1}{2^N}$$

La probabilité de trouver toutes les particules dans un compartiment est infiniment faible et c'est ceci qui explique l'irréversibilité.

### 3.2.2 Etude des fluctuations

Il est possible de simuler la situation sur ordinateur ; sachant que la distribution de probabilité d'une variable aléatoire résultant de la somme de plusieurs variables aléatoires de même densité de probabilité tend vers la loi de probabilité normale en vertu du théorème de la limite centrale, l'expression de  $p(n)$  a une expression voisine de celle qu'on a déterminée pour le système à deux états, à savoir

$$p(n) \propto \exp\left[-2 \frac{(n - \frac{N}{2})^2}{N}\right] \quad (29)$$



dont on peut extraire l'écart quadratique moyen  $2\Delta^2 = \frac{N}{2}$

$$\Delta = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

La fluctuation statistique de cette gaussienne centrée sur  $\frac{N}{2}$  est

$$\frac{\Delta}{N/2} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Avec  $N$  de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro, les fluctuations sont de l'ordre de  $10^{-12}$  : pour un système à grand nombre de particules, les variables internes qui peuvent fluctuer en réalité ne fluctuent pas, avec une grande précision. Cela signifie que si on fait une mesure dans le compartiment de droite ou de gauche, on trouvera très exactement  $N/2$  molécules. Ceci est une conséquence du postulat microcanonique.

### 3.3 Entropie de fusion

Le  $\Delta S$  d'un changement d'état (ex : fusion d'un métal) est de l'ordre de  $10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  (soit de  $R$ ). On peut se demander pourquoi lorsqu'on passe d'un solide à un liquide on augmente l'entropie de  $R$  ; le formalisme statistique développé ici dans cette leçon permet d'apporter des réponses. Soit  $V$  le volume du métal. Chaque particule occupe le volume  $V/N$ . Les  $N$  particules ont un mouvement complètement indépendant, donc, si on ne fait pas apparaître l'énergie dans le nombre  $\Omega$  de micro-états, alors

$$\Omega \propto \left(\frac{V}{N}\right)^N$$

Comme les particules sont localisées, elles sont discernables. Il ne faut donc pas diviser par  $N!$ . Lorsque le métal fond, les particules occupent alors la totalité du volume  $V$ , et on observe un accroissement prodigieux du volume occupé dans l'espace des phases. Entre deux valeurs des  $\Omega$  correspondants, il y a un facteur  $N^N$ . La variation d'entropie lors de la fusion est donc

$$\Delta S_{\text{fusion}} = k_B \text{Ln}(N^N) = k_B N \text{Ln}(N) \quad (30)$$

Pour une mole,  $N = N_A$  et

$$\Delta S_{\text{fusion}} = R \text{Ln}(N_A)$$

mais pour deux moles de molécules,

$$\Delta S = 2R \operatorname{Ln}(2N_a)$$

On a donc  $\Delta S_{2mol} \neq 2 \Delta S_{1mol}$ . En raisonnant ainsi, l'expression de  $\Delta S$  est fautive : en effet, dans le liquide, les molécules sont indiscernables car n'étant plus localisables. Il faut donc maintenant diviser par  $N!$ .

$$\Omega_{liq} = \frac{V^N}{N!} \neq \Omega_{sol} = \frac{V^N}{N^N}$$

et l'énergie n'intervient pas car la température est constante lors du changement de phase.

On a

$$\Delta S_{fusion} = k_B \operatorname{Ln}\left(\frac{\Omega_{liq}}{\Omega_{sol}}\right) = k_B \operatorname{Ln}\left(\frac{N^N}{N!}\right) \quad (31)$$

Sachant que  $N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N$ , on aboutit à

$$\Delta S_{fusion} = k_B \operatorname{Ln}(e^N) = Nk_B \quad (32)$$

et, si  $N = n N_A$ ,

$$\Delta S = nR \quad (33)$$

Au total, la variation d'entropie lors de la fusion d'un métal ne se manifeste essentiellement que par la variation de volume occupé par les atomes. Au cours de l'ébullition, la variation d'entropie est due elle aussi au volume et provient du rapport entre le volume occupé par le gaz sur le volume occupé par le liquide.

## 4 Echanges avec l'extérieur

Considérons un système S interagissant maintenant avec le milieu extérieur, à la température T, en équilibre thermodynamique avec ce dernier.

### 4.1 Formule de Boltzmann

C'est Boltzmann qui le premier s'est intéressé au calcul de la probabilité pour que ce système S soit dans un état  $s$  d'énergie  $\epsilon_s$ . On peut pour

cela chercher le maximum de l'entropie du système, laquelle est exprimée en assignant une loi de probabilité compatible avec certaines contraintes, ie. avec certaines connaissances partielles que l'on a sur le système. Il s'agit donc de chercher la loi de probabilité qui, en n'ajoutant aucune information supplémentaire en dehors de celles exprimées sous forme de contraintes, est la plus objective.

Partons de

$$S = -k_B \sum_s P_s \ln(P_s)$$

avec les contraintes

$$\sum_s P_s = 1$$

et

$$\sum_s P_s \epsilon_s = U$$

où  $U$  est l'énergie interne du système. Bien que le système ne soit pas isolé ici, on peut considérer que  $U$  est une constante en raison de l'équilibre thermique de  $S$  avec le milieu ambiant constitué de  $S_{ex}$ . La méthode des multiplicateurs de Lagrange donne que la distribution recherchée doit annuler la dérivée de la fonction

$$L = S + \lambda_1 k_B (\sum_s P_s - 1) + \lambda_2 k_B (\sum_s P_s \epsilon_s - U) \quad (34)$$

soit la condition

$$\frac{\partial L}{\partial P_s} = -(\ln(P_s) + 1) + \lambda_1 + \lambda_2 \epsilon_s = 0 \quad (35)$$

c'est-à-dire

$$\ln(P_s) = C_1 + \lambda_2 \epsilon_s$$

avec  $C_1 = -1 + \lambda_1$ . Finalement,

$$P_s = \exp(C_1) e^{-\lambda_2 \epsilon_s} \quad (36)$$

On peut déterminer  $\lambda_2$  à l'aide de l'identité thermodynamique

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

en écrivant l'entropie

$$S = -k_B \sum_s P_s \ln(P_s) = -k_B C_1 - \lambda_2 k_B U \quad (37)$$

puisque  $U = \sum_s P_s \epsilon_s$ , ce qui conduit finalement à

$$\lambda_2 = -\frac{1}{k_B T} = -\beta \quad (38)$$

On conclura par la formule de Boltzmann donnant l'expression de la probabilité de l'état macroscopique  $s$  d'un système d'énergie  $\epsilon_s$  en relation avec le milieu extérieur à la température  $T$ ,

$$P_s(\epsilon_s) = C \times e^{-\beta \epsilon_s} \quad (39)$$

## 4.2 Fonction de partition

Comme  $\sum_s P_s(\epsilon_s) = \sum_s C e^{-\beta \epsilon_s} = 1$ , on écrit généralement

$$P_s(\epsilon_s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_s} \quad (40)$$

avec

$$Z = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s}$$

fonction de partition du système. Il faut noter que si la sommation ne porte pas sur les états  $s$  mais sur les énergies  $\epsilon_s$ , il faut introduire les facteurs de dégénérescence  $g_s$  du niveau  $s$ , c'est-à-dire le nombre d'états microscopiques correspondant à la même énergie  $\epsilon_s$

$$Z = \sum_s g_s e^{-\beta \epsilon_s} \quad (41)$$

## 4.3 Formule de Sackur-Tetrode pour le GP monoatomique

La détermination précise du nombre d'états microscopiques de ce gaz occupant le volume  $V$  à la température  $T$  passe par les résultats de la distribution canonique ne considérant que l'ensemble du gaz est en contact avec un thermostat à la température  $T$ .

### 4.3.1 Fonction de partition du gaz

Comme ce système est composé de  $N$  particules sans interactions, la fonction de partition  $Z$  peut s'exprimer à l'aide de celle, notée  $z$ , relative à une seule particule.

Si on considère que les particules du gaz sont toutes identiques mais discernables, l'additivité des énergies permet d'écrire

$$Z_{dis} = \sum_s \exp[-\beta(\sum_i \epsilon_{s,i})] = \sum_s \prod_i \exp[-\beta\epsilon_{s,i}] \quad (42)$$

d'où l'on tire par permutation des opérateurs

$$Z_{dis} = (\sum_s e^{-\beta\epsilon_k})^N = z^N$$

Cette hypothèse de discernabilité des particules aboutit au paradoxe de Gibbs; ce dernier disparaît en supposant que la permutation des particules ne modifie pas l'état macroscopique du gaz et que la fonction de partition précédente est trop élevée du facteur factorielle

$$Z_{ind} = \frac{z^N}{N!}$$

### 4.3.2 Fonction de partition d'une particule

Cette fonction peut se mettre sous la forme

$$z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (43)$$

Le passage à la limite classique (le saut de quantification d'énergie le justifie très souvent) permet d'écrire la sommation sur les états d'énergie

$$z = \int_0^{+\infty} \rho(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (44)$$

où  $\rho(\epsilon) d\epsilon$  représente le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  et  $\rho(\epsilon)$  la densité d'états correspondante. Dans l'espace des phases,

$$\rho(\vec{p}) = \frac{V}{h^3} d^3\vec{p} = 4\pi \frac{V}{h^3} p^2 dp \quad (45)$$

et par changement de variable  $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$  soit  $p = \sqrt{2m\epsilon}$  et  $dp = \frac{m}{p} d\epsilon$ , il vient

$$\rho(\epsilon) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (46)$$

Ainsi,

$$z = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \quad (47)$$

et par changement de variable  $\epsilon = x^2$ , on obtient finalement

$$z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}$$

### 4.3.3 Expression de l'entropie

On démontre en physique statistique que l'entropie peut s'écrire à l'aide de la fonction de partition  $Z$ .

En effet,

$$S = -k_B \sum_s \frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{Z} \text{Ln}\left(\frac{e^{-\beta\epsilon_s}}{Z}\right)$$

soit

$$S = -k_B \beta U + k_B \text{Ln}(Z) = k_B \left(\text{Ln}(Z) - \beta \frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)$$

d'où l'on tire finalement l'expression de l'entropie

$$S = k_B \left(\text{Ln}(Z) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln}(Z)\right) \quad (48)$$

En utilisant ici l'approximation de Stirling  $\text{Ln}(N!) \approx N \text{Ln}(N) - N$ ,

$$S = k_B \left(N \text{Ln}(z) - \text{Ln}(N!) - N\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln}(z)\right) \quad (49)$$

c'est-à-dire

$$S = Nk_B \left[\text{Ln}\left(\frac{z}{N}\right) + 1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln}(z)\right] \quad (50)$$

Sachant que

$$\frac{\partial z}{\partial \beta} = -\frac{3}{2} \times \text{Cte} \times \beta^{-5/2}$$

et que

$$\frac{\partial \text{Ln}(z)}{\partial \beta} = -\frac{3}{2\beta}$$

on obtient la formule de Sackur-Tetrode

$$S = nR \left[ \text{Ln}\left(\frac{V}{n}\right) + \frac{3}{2} \text{Ln}(T) + \frac{3}{2} \text{Ln}\left(\frac{2\pi mk_B}{h^2}\right) - \text{Ln}(N_A) + \frac{5}{2} \right] \quad (51)$$

qu'on peut modifier en introduisant la loi des gaz parfaits. Cette expression de l'entropie d'un gaz parfait a été vérifiée expérimentalement (on mesure  $C_p$  et on calcule l'intégrale  $S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{\theta} d\theta$ ), et l'accord avec l'expérience est excellent.

## 5 Interprétations microscopiques du macroscopique

### 5.1 1er principe : travail et chaleur

On rappelle que

$$S = -k_B \sum_s P_s \text{Ln}(P_s)$$

et

$$U = \sum_s P_s \epsilon_s$$

où l'expression de  $P_s$  peut être considérée par rapport à la fonction de partition  $Z$  :

$$P_s = \frac{e^{-\beta \epsilon_s}}{Z}$$

En différentiant, sachant qu'évidemment  $\sum_s dP_s = 0$ ,

$$dS = -k_B \sum_s dP_s \text{Ln}(P_s) \quad (52)$$

et

$$dU = \sum_s \epsilon_s dP_s + \sum_s P_s d\epsilon_s \quad (53)$$

En insérant la valeur de  $\text{Ln}(P_s) = -\beta \epsilon_s - \text{Ln}(Z)$ ,

$$dS = k_B \beta \sum_s \epsilon_s dP_s + k_B \text{Ln}(Z) \sum_s dP_s = \frac{1}{T} \sum_s \epsilon_s dP_s \quad (54)$$

D'où

$$T dS = \sum_s \epsilon_s dP_s$$

Pour une évolution réversible, on pourra écrire que

$$\delta Q = T dS = \sum_s \epsilon_s dP_s \quad (55)$$

et

$$\delta W = dU - T dS = \sum_s P_s d\epsilon_s \quad (56)$$

Dans le transfert d'énergie par chaleur, seules les probabilités des différents états sont modifiées; dans le transfert d'énergie par travail, les niveaux d'énergie sont modifiés alors que les populations de ces niveaux restent identiques. On obtient là le sens précis de la différence fondamentale de nature existant entre chaleur et travail.

## 5.2 Théorème $\mathcal{H}$ de Boltzmann

En introduisant les populations relatives  $\frac{N_s}{N}$  dans l'expression de l'entropie, il est possible d'analyser microscopiquement le concept même d'entropie.

$$S = -k_B \sum_s \frac{N_s}{N} \ln\left(\frac{N_s}{N}\right) = -\frac{k_B}{N} \sum_s N_s (\ln(N_s) - \ln(N)) \quad (57)$$

soit

$$S = \frac{k_B}{N} (N \ln(N) - \sum_s N_s \ln(N_s))$$

en observant que  $\sum_s N_s = N$ . La variation d'entropie entre deux instants successifs voisins est

$$dS = -\frac{k_B}{N} \left( \sum_s dN_s \ln(N_s) + \sum_s dN_s \right) = -\frac{k_B}{N} \sum_s dN_s \ln(N_s) \quad (58)$$

Les variations de population  $dN_s$  sont reliées aux probabilités de transition  $u_{i \rightarrow j}$  par l'équation-bilan

$$dN_s = dt \sum_r (u_{r \rightarrow s} N_r - u_{s \rightarrow r} N_s) = dt \sum_r u_{r \rightarrow s} (N_r - N_s) \quad (59)$$



car les probabilités de transition inverse sont égales. Ainsi,

$$dS = dt \frac{k_B}{N} \sum_{r,s} u_{r \rightarrow s} (N_s - N_r) \ln(N_s) \quad (60)$$

c'est-à-dire

$$dS = dt \frac{k_B}{N} \sum_{r,s} u_{r \rightarrow s} (N_r - N_s) \ln(N_r)$$

en permutant les indices. D'où

$$dS = dt \frac{k_B}{2N} \sum_{r,s} u_{r \rightarrow s} (N_s - N_r) \ln(N_s) + u_{r \rightarrow s} (N_r - N_s) \ln(N_r) \quad (61)$$

On en déduit donc

$$dS = \delta S^c = dt \frac{k_B}{2N} \sum_{r,s} u_{r \rightarrow s} (N_s - N_r) (\ln(N_s) - \ln(N_r)) \quad (62)$$

Cette quantité se présente sous la forme d'une somme de termes positifs : elle est donc positive, et on retrouve l'augmentation de l'entropie qui caractérise l'évolution d'un système isolé. Boltzmann a introduit une fonction  $\mathcal{H} = -S$  dans le théorème  $\mathcal{H}$  de Boltzmann dictant

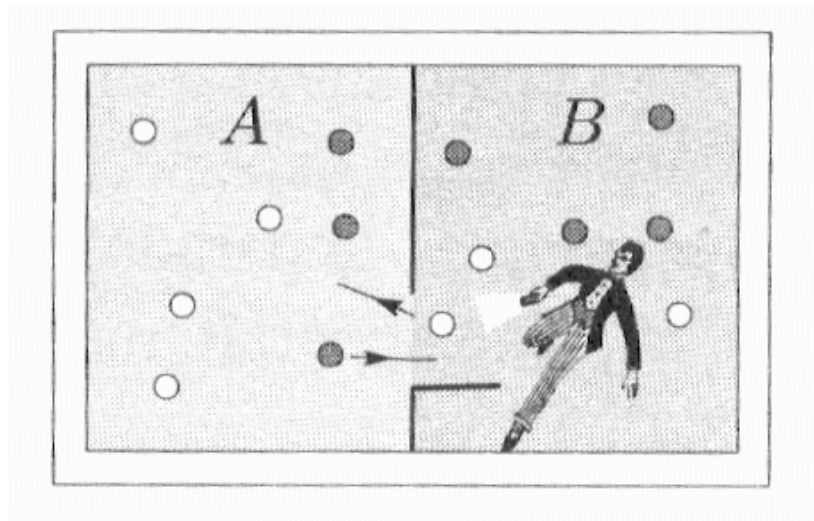
$$dS > 0$$

ou

$$d\mathcal{H} < 0$$

### 5.3 Paradoxe du démon de Maxwell (1871)

On considère un récipient isolé comportant deux compartiments A et B séparés par une trappe par laquelle peuvent passer les molécules d'un gaz. Supposons qu'un "démon" soit capable de ne laisser passer de A vers B que les molécules rapides, et de B vers A que les molécules lentes.



Dans ces conditions, la température de B s'élève et celle de A s'abaisse, ce qui est en contradiction avec le second principe (dans ce système, isolé, la création d'entropie serait négative).

Supposons que les gaz dans les compartiments A et B sont parfaits, monoatomiques, et à des températures légèrement différentes  $T_A = T$  et  $T_B = T + \Delta T$  avec  $\Delta T \ll T$ . Les molécules ont une énergie moyenne égale à  $\epsilon_o = \frac{3}{2}k_B T$ . Si le démon laisse passer une molécule rapide (1) d'énergie  $\epsilon_o + \epsilon$  de A vers B et laisse passer une molécule lente (2) d'énergie  $-\epsilon$  de B vers A, la variation d'entropie du système A+B s'écrit

$$\Delta(S_A + S_B) = \Delta S_A + \Delta S_B \quad (63)$$

avec

$$\Delta S_A = \frac{\epsilon_o - \epsilon}{T} - \frac{\epsilon_o + \epsilon}{T} = -\frac{2\epsilon}{T}$$

et

$$\delta S_B = \frac{\epsilon_o + \epsilon}{T + \Delta T} - \frac{\epsilon_o - \epsilon}{T + \Delta T} = \frac{2\epsilon}{T + \Delta T}$$

Par conséquent,

$$\Delta(S_a + S_B) = \frac{2\epsilon}{T + \Delta T} - \frac{2\epsilon}{T} \approx -2\epsilon \frac{\Delta T}{T^2} \quad (64)$$

et cette variation est négative, ce qui est paradoxal puisque le système est isolé. En réalité, l'observation par le démon s'accompagne nécessairement

d'une création d'entropie, car le démon ne peut choisir efficacement les molécules que s'il les détecte avec une lampe par exemple. On peut par exemple admettre que les molécules absorbent un photon émis par la lampe, dont l'énergie  $h\nu$  est au moins égale à l'excédent ou au défaut  $\epsilon$ . 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) passant de A vers B est alors

$$\Delta S_{obs,1} = \frac{-h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T + \Delta T} \quad (65)$$

où le premier terme est relatif au démon et le deuxième à la particule (1). Pour la molécule (2), passant de B vers A, de même,

$$\Delta S_{obs,2} = \frac{-h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T} \quad (66)$$

En sommant, l'observation correspond à

$$\Delta S_{obs} \approx \frac{-2h\nu}{T_f} + \frac{2h\nu}{T} = \frac{2h\nu}{T} \left( \frac{T_f - T}{T_f} \right) \quad (67)$$

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

$$\Delta S_t \approx -\frac{2\epsilon}{T} \frac{\Delta T}{T} + \frac{2h\nu}{T} \left( \frac{T_f - T}{T_f} \right) \quad (68)$$

Comme  $\frac{\Delta T}{T} \ll \frac{T_f - T}{T_f}$ , et  $\epsilon \sim h\nu$ , cette variation globale est positive.

Finalement, après analyse, cette expérience de pensée n'est pas en contradiction avec le second principe de la thermodynamique : le paradoxe est levé grâce à la prise en compte de l'entropie créée au cours de l'observation laquelle apparaît, même à un niveau élémentaire, comme une transformation irréversible.

## Conclusion

Un système physique est constitué d'un nombre gigantesque de particules microscopiques, le plus souvent en interaction entre elles. Dans les CNTP, un mètre-cube de gaz réel contient quelque chose comme  $2,7 \cdot 10^{25}$  molécules. Il est évident que les lois de mécanique classique ou quantique sont totalement inutiles s'il faut les appliquer à chaque particule.

La mécanique statistique s'efforce, à partir de la structure microscopique des systèmes physiques, de mieux comprendre l'origine physique des lois qui déterminent les propriétés thermodynamiques de ces systèmes. Il s'agit d'interpréter les grandeurs de la thermodynamique comme l'effet moyen d'un très grand nombre d'événements se produisant à l'échelle microscopique. La mécanique statistique permet d'appréhender des phénomènes physiques qui sont dus aux fluctuations des grandeurs physiques autour de leurs valeurs moyennes. Prenons le cas de la valeur moyenne

$$\rho = \frac{\text{masse d'une } p \times \text{nb de } p \text{ dans petit } V}{\text{ce petit } V}$$

Plus le volume est petit et plus le nombre de particules qu'il contient va fluctuer autour de sa valeur moyenne.

On peut ainsi, par exemple, donner une tentative d'explication de la couleur bleue du ciel à travers les fluctuations de la densité de l'air... Cette leçon pose quelques bases laissant apparaître la portée du formalisme statistique en Physique. Ce formalisme s'impose de lui-même, et il permet, comme nous l'avons vu, d'excellents accords avec l'expérience (formule de Sackur-Tetrode).