

# Interprétation microscopique de l'entropie

## Interprétation qualitativement l'entropie en terme de désordre en s'appuyant sur la formule de Boltzmann.

Pour aller plus loin :

<http://webinet.cafe-sciences.org/articles/au-fait-cest-quoi-lentropie/>

<http://ipht.cea.fr/Docspht/articles/t00/158/public/publi.pdf>

## Lire les documents et répondre aux questions directement sur le document.

Le second principe de la thermodynamique postule l'existence d'une fonction d'état  $S$ , appelée entropie, et en précise certaines caractéristiques. Néanmoins cette fonction d'état reste un peu mystérieuse, la signification physique de cette grandeur n'étant pas précisée dans le cadre de la théorie de la thermodynamique. En réalité, ce n'est que plus tard, en 1877, que le physicien autrichien Boltzmann va établir un lien entre l'entropie et la structure microscopique du système. La formule de Boltzmann, que nous allons voir, est au fondement de la physique statistique.

## Document n°1. Microétats et macroétats

Pour comprendre plus facilement, nous allons commencer par étudier un système extrêmement simple. Soit un gaz parfait formé de seulement deux particules identiques (A et B) qui évoluent dans un récipient formé de deux compartiments (1) et (2).

D'un point de vue macroscopique, on peut observer trois états possibles :

- Etat (I) : les deux particules sont dans le compartiment (1) ;
- Etat (II) : les deux particules sont dans le compartiment (2) ;
- Etat (III) : une particule est dans chacun des deux compartiments.

Chaque état macroscopique est appelé **macroétat** et correspond à l'état du système décrit par ses variables macroscopiques ( $P, T, V$ ).

À chaque macroétat peut correspondre plusieurs configurations microscopiques. Une configuration microscopique est appelée **microétat**. Un microétat est défini par la répartition des particules à l'échelle microscopique.

Le nombre de microétats correspondant à un macroétat donné est noté  $\Omega$ .

### Postulat fondamental de la physique statistique :

Tous les microétats ont la même probabilité de se réaliser (probabilité  $1/\Omega_T$ , où  $\Omega_T$  est le nombre total de microétats accessibles au système).

Conséquence immédiate de ce postulat : l'état macroscopique (macroétat) le plus probable (c'est-à-dire celui qui a le plus de chance de se réaliser) est celui qui a le plus grand nombre de microétats (c'est-à-dire celui qui le plus grand  $\Omega$ ).

## Document n°2. Microétat et macroétat d'un système de $N$ particules

On considère un système de  $N$  particules identiques pouvant être dans deux compartiments (1) et (2). Le macroétat pour lequel il y a  $N_1$  particules dans le compartiment (1) (et donc  $N - N_1$  dans le compartiment (2)) possède

$$\Omega(N_1) = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

microétats : c'est le nombre de façon de mettre  $N_1$  particules parmi  $N$  dans le compartiment (1).

Or il y a au total

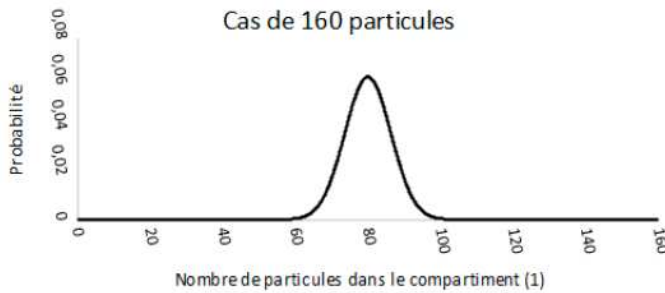
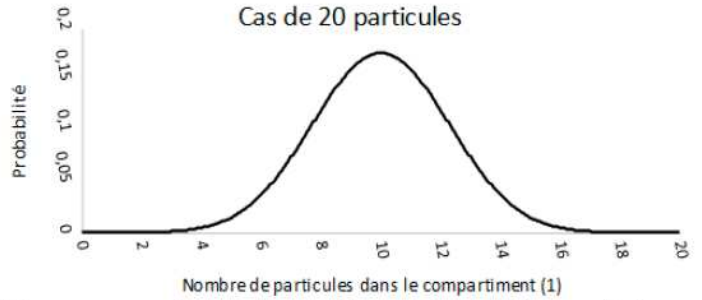
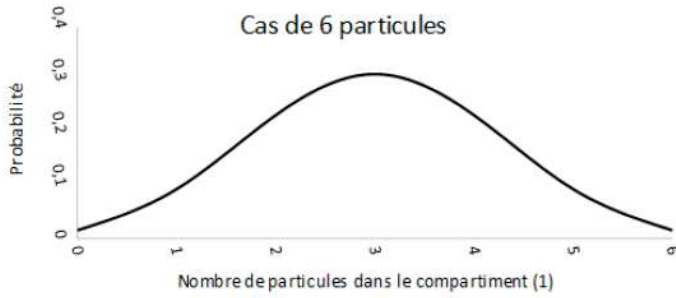
$$\Omega_T = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} = 2^N$$

microétats possibles (chaque particule a deux possibilités de se placer : dans (1) ou dans (2)).

Ainsi, la probabilité que le macroétat pour lequel il y a  $N_1$  particules dans le compartiment (1) soit réalisé est :

$$p(N_1) = \frac{\Omega(N_1)}{\Omega_T} = \frac{\binom{N}{N_1}}{2^N}$$

On peut alors tracer les courbes  $p = p(N_1)$  pour différentes valeurs du nombre  $N$  total de particules. Nous l'avons fait avec Excel pour  $N = 6$ ,  $N = 20$  puis  $N = 160$  particules.



Pour un système thermodynamique ( $N \approx \mathcal{N}_d$ ), on obtient l'allure suivante de la courbe de probabilité de macroétat ( $\rightarrow$  à compléter) :



Le système évolue alors vers l'état le plus probable, c'est-à-dire vers celui possédant le plus grand  $\Omega$ : c'est celui où la répartition des particules est uniforme entre les deux compartiments.

Étant donné le très grand nombre de particules, les fluctuations du nombre de particules autour de cette répartition la plus probable sont négligeables (pas mesurables).

### Document n°3. Entropie statistique et formule de Boltzmann.

Si on laisse évoluer un système isolé à partir d'un état où il n'est pas à l'équilibre, celui-ci va évoluer spontanément, et de manière irréversible vers un état d'équilibre, qui est l'état le plus probable d'un point de vue statistique. Le système évolue donc vers le macroétat qui a le plus grand  $\Omega$ . Autrement dit, au cours de l'évolution,  $\Omega$  augmente jusqu'à une valeur maximale correspondant à l'équilibre.

On retrouve donc le même principe d'évolution que le second principe de la thermodynamique : l'entropie  $S$  d'un système isolé augmente jusqu'à l'équilibre où elle est maximale. Il y a donc un lien direct entre l'entropie  $S$  de la thermodynamique, et le nombre de microétats correspondant à l'état macroscopique du système. C'est ce qu'a pensé Boltzmann.

Pour relier ces deux grandeurs  $S$  et  $\Omega$ , toute fonction croissante de  $\Omega$  convient a priori, mais elle doit aussi respecter le fait que l'entropie est une fonction d'état extensive, donc additive. Or, pour un système composé de deux sous-systèmes 1 et 2, le nombre de microétats est  $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$  ( $\Omega_1$  étant le nombre de microétats permettant de réaliser le système 1 seul, et  $\Omega_2$  étant le nombre de microétats permettant de réaliser le système 2 seul).

La formule de Boltzmann, introduite en 1877, établit un lien entre l'entropie, fonction d'état d'un système macroscopique, et la structure microscopique du système.

L'entropie d'un système thermodynamique isolé est donnée par la **formule de Boltzmann** :

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad \text{où } k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ est la constante de Boltzmann.}$$

**Document n°4. Troisième principe (Principe de Nernst)**

L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers  $0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  lorsque la température tend vers  $0 \text{ K}$ .

**Document n°5. Quelques données numériques.**

$$S_{m,\text{solide}} \approx 60 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad S_{m,\text{liquide}} \approx 70 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad S_{m,\text{gaz}} \approx 200 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{fusion}}(\text{eau}) = S_{\text{liq}} - S_{\text{sol}} = 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$S_m(\text{graphite}) - S_m(\text{diamant}) = 3,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1. En prenant l'exemple d'un système composé de 2 molécules A et B, combien il y a-t-il de microétats possibles pour chaque macroétat ? Compléter le tableau ci-dessous (on s'aidera des colonnes « Compartiment 1 » et « Compartiment 2 » (placer A et B dans les cases) pour décrire les différents microétats correspondant aux différents macroétats) :

Macroétat	Compartiment 1	Compartiment 2	Nombre de microétats pour le macroétat	Probabilité que le macroétat soit observé	Nombre total de microétats $\Omega_T$
État (I)			$\Omega(N_1 = 2) =$	$p(N_1 = 2) =$	
État (II)			$\Omega(N_1 = 0) =$	$p(N_1 = 0) =$	
État (III)			$\Omega(N_1 = 1) =$	$p(N_1 = 1) =$	

2. Même question pour 3 molécules A, B et C.

Macroétat	Compartiment 1	Compartiment 2	Nombre de microétats pour le macroétat	Probabilité que le macroétat soit observé	Nombre total de microétats $\Omega_T$
$N_1 = 3$					
$N_1 = 0$					
$N_1 = 1$					
$N_1 = 2$					

3. En déduire dans le cas général : le nombre de microétats pour un macroétat  $N_1$  donné :  
et le nombre de microétats total pour un système constitué de  $N$  particules ayant 2 états possibles :

4. En utilisant la formule de Boltzmann, à quelle situation correspond une entropie nulle ? Est-ce cohérent avec le troisième principe ?

5. Commenter les valeurs données dans le document n°5.