

Interprétation statistique de l'entropie

La lecture de ce texte sera prolongée par la recherche des exercices 7 et 8 de la feuille T4 (Second principe), sur le paradoxe de Gibbs et sur un modèle d'élasticité de fil de laine.

Ludwig Boltzmann (1844-1906) est un physicien autrichien qui est considéré aujourd'hui comme le père fondateur de la physique statistique (avec Maxwell). Il fut le premier à donner une interprétation microscopique de l'entropie, et il est l'auteur de travaux fondamentaux sur la théorie cinétique des gaz, à une époque où la réalité de l'existence des atomes (et des molécules) n'était pas encore totalement établie chez les physiciens. Il dut faire face à l'incompréhension d'une grande part de ses contemporains et, lors d'une crise de dépression, il se suicida. Sur sa tombe est inscrite sa célèbre formule énoncée en 1877 :

$$S = k \log W$$

le symbole W étant choisi d'après le terme allemand « Wahrscheinlichkeit » qui peut être traduit par « probabilité » ou « vraisemblance ».

Ce texte a pour but de mettre en place les concepts de base de la physique statistique, qui sont en réalité nécessaires pour bien comprendre la thermodynamique classique, et plus fondamentalement qui sont indispensables à toute étude des propriétés de la matière aux échelles grandes devant celles des particules constitutives. En particulier, 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*.

En annexe, on indiquera succinctement les liens entre ces concepts de physique statistique et la théorie des jeux ou de l'information.

Physique statistique, macro-état et micro-état

Les événements complexes des systèmes constitués d'un grand nombre de particules, qui peuplent 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 *microscopique* caractérisée par des évolutions rapides et subtiles auxquelles nous n'avons pas accès directement, et

l'échelle *macroscopique* à laquelle nous avons accès via des *grandeurs d'état* qui traduisent une vision approximative du système à l'échelle de l'observateur.

À ces deux échelles sont associées deux façons différentes de décrire le système.

L'état *microscopique*, ou *micro-état*, d'un système physique est décrit par la donnée de l'état individuel¹ de chacune des particules qui le constituent.

L'état *macroscopique*, ou *macro-état* est déterminé par la valeur des grandeurs macroscopiques décrivant le système à notre échelle de perception (pour un gaz pur, ce seront sa pression, son volume, sa température).

En effet, la matière est formée de particules (molécules, atomes, électrons...) en perpétuel mouvement (agitation thermique) exerçant les unes sur les autres une force attractive (interactions) dont l'intensité décroît lorsque leur distance mutuelle augmente.

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

1. En physique classique, l'état individuel d'une particule est déterminé par sa position et sa vitesse, d'où en découle notamment son énergie. En physique quantique l'état est caractérisé par des nombres quantiques, qui jouent sur la répartition spatiale, sur le niveau d'énergie, le moment cinétique, le spin...

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 peuvent être considérées aléatoires par l'observateur.**

La somme des énergies de toutes les particules d'un système thermodynamique donné s'appelle l'énergie interne U du système. Dans le cas le plus simple où le système est isolé, c'est-à-dire qu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur, 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 est un micro-état compatible avec le macro-état caractérisé par le volume V et l'énergie interne U .

DÉFINITION : On appelle *nombre de complexions* Ω le nombre de micro-états compatibles avec un macro-état donné.

Détente de Joule et Gay-Lussac, modèle simplifié binaire

Pour illustrer ces notions nous revenons sur l'expérience de la détente de Joule et Gay-Lussac illustrée ci-dessous². Un gaz occupant un récipient est brutalement autorisé à occuper un volume supplémentaire vide, le tout dans une enceinte rigide adiabatique qui garanti que la transformation sera **iso-énergétique**³.

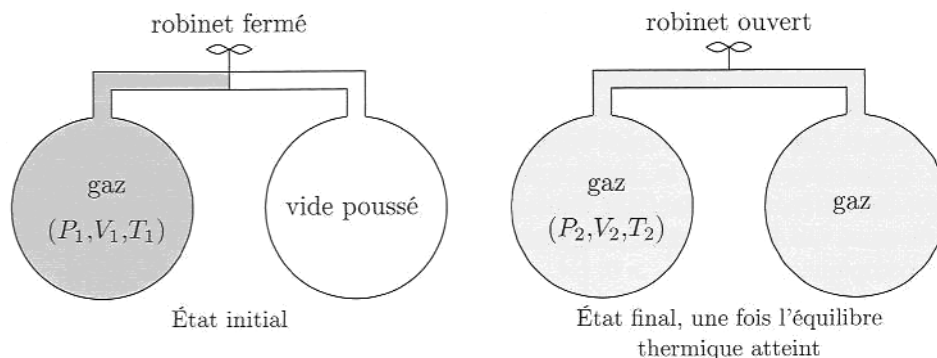


Figure 1 : Principe de l'expérience de la détente de Joule et Gay-Lussac. L'enceinte est calorifugée.

Cette transformation est clairement irréversible : en la filmant et en visionnant le film à l'envers, on verrait un gaz occupant uniformément tout le volume de l'enceinte se contracter pour n'occuper que la moitié du volume, laissant le vide dans l'autre moitié. Cela paraît impossible.

Pourtant, si l'on filmait cette expérience au niveau microscopique, en admettant que l'on puisse visualiser la trajectoire des molécules, le film visionné à l'envers serait tout aussi crédible que dans le bon sens : le mouvement d'une molécule, erratique au gré des collisions avec ses voisines, ne viole pas les lois de la dynamique qui sont insensibles au renversement du temps.

Alors comment concilier l'irréversibilité thermodynamique visible au niveau macroscopique avec la réversibilité microscopique de l'évolution des molécules ?

Pour comprendre comment s'opère cette transition pour des raisons statistiques, on adopte une description simplifiée de l'expérience dans laquelle chaque molécule ne peut être que dans deux « états » possibles : soit la particule est dans le compartiment de gauche, soit elle est dans celui de droite. On néglige aussi le rôle de la distribution des énergies, qui ne doit pas être affecté dans cette expérience.

Étant données N molécules de gaz identiques, un macro-état du système peut être défini par la donnée du nombre de molécules présentes dans le compartiment de gauche, noté N_g . Le nombre présent à droite est alors imposé par la conservation de la matière : $N_d = N - N_g$. Si l'on pouvait numéroter les molécules, on pourrait se représenter qu'il existe plusieurs possibilités pour réaliser un même macro-état. Par

2. Les trois figures suivantes sont tirées de Physique MPSI-PCSI-PTSI, Pérez-Renvoizé et al, éd. Pearson.

3. Le premier principe permet de démontrer que U est constante.

exemple pour $N_g = 1$, il existe N micro-états compatibles puisqu'on peut choisir parmi les N molécules celle qui va être seule à gauche. On noterait alors le nombre de complexions $\Omega(N_g = 1) = N$. Ce cas est illustré ci-dessous dans le cas où $N = 2$, où l'on peut réaliser au total 4 micro-états différents.

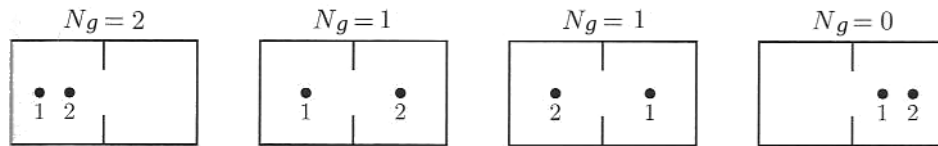


Figure 2 : Macro-états et micro-états correspondant pour $N = 2$ particules dans le gaz.

Deux micro-états correspondent à $N_g = 1$, donc $\Omega(N_g = 1) = 2$.

Le système étant isolé et les contraintes extérieures fixées (volume), on est en l'absence d'interactions à distance issues de l'extérieur (comme par exemple la pesanteur qui est négligée ici), les micro-états sont pour ainsi dire insensibles à l'environnement extérieur et peuvent être supposés équiprobables. C'est l'hypothèse microcanonique.

HYPOTHÈSE MICROCANONIQUE : Dans un système isolé, tous les micro-états sont équiprobables.

On en déduit que dans le cas $N = 2$ le macro-état $N_g = 1$ est 2 fois plus probable que les deux autres (50% de chances contre 25%). En terme de concentration, la répartition homogène est donc plus probable que les répartitions hétérogènes.

Dans le cas général à N molécules, le nombre de complexions pour N_g molécules à gauche est donné par le nombre de parties de N_g éléments dans un ensemble à N éléments :

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

On peut montrer que Ω prend une valeur maximale pour $N_g = \frac{N}{2}$ (ou sa partie entière) : $\Omega_{\max} = \Omega(\frac{N}{2})$. Donc c'est toujours la répartition la plus homogène qui est la plus probable.

La figure 3 ci-contre représente l'évolution de $\frac{\Omega(N_g)}{\Omega_{\max}}$ en fonction de la proportion $\frac{N_g}{N}$. Il apparaît que **plus le système comporte un grand nombre de particules, plus cette fonction est « piquée au voisinage de son maximum »** : les macro-états s'écartant de $\frac{N}{2}$ sont donc de plus fortement improbables.

Notons d'ailleurs que pour un système macroscopique, $N \sim 10^{23}$, donc la finesse de la courbe ne peut être représentée sur ce graphe.

D'ailleurs on peut avoir une vision quantitative de cela car un développement asymptotique permet d'établir que pour $N \gg 1$ on a la forme approchée de type gaussienne⁴ suivante, en notant l'écart au point milieu $n = N_g - \frac{N}{2}$:

$$\Omega(n) \approx \Omega_{\max} e^{-\frac{2n^2}{N}}$$

Ainsi la largeur à mi-hauteur δ de cette courbe peut être évaluée à $\delta = 2n_{\frac{1}{2}}/N$ où $n_{\frac{1}{2}}$ vérifie

$$\Omega(n_{\frac{1}{2}}) = \frac{\Omega_{\max}}{2} \Leftrightarrow \delta = 2\frac{n_{\frac{1}{2}}}{N} = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{N}}$$

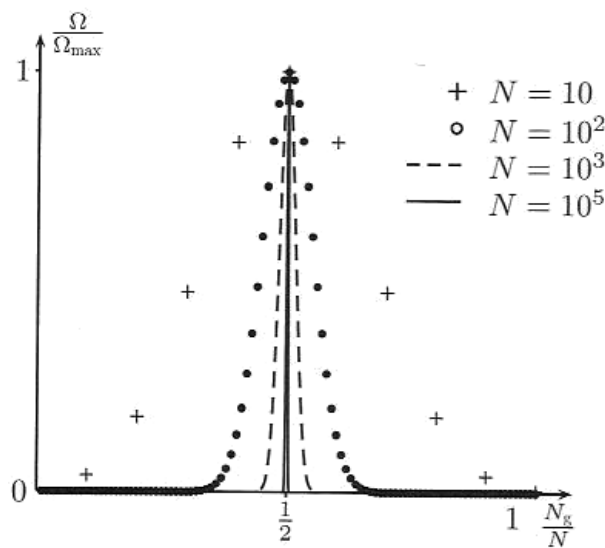


Figure 3 : Proportion relative du nombre de micro-états réalisant un macro-état à N_g particules dans le compartiment de gauche, pour différentes valeurs du nombre total de particules N .

4. La courbe de Gauss joue un rôle important en probabilités et en physique.

En prenant $N \sim \mathcal{N}_A \sim 6 \times 10^{23}$ on obtient $\delta \sim 10^{-12}!!!$

Notion d'irréversibilité

Le modèle simple de détente ci-dessus permet de comprendre de façon plus générale ce que signifie un état d'équilibre d'un système observé au niveau macroscopique, et l'évolution irréversible qui y conduit lorsque des contraintes extérieures sont modifiées (ici l'ouverture du robinet et donc le volume disponible).

- **L'état macroscopique observé**, défini par la donnée d'un jeu de variables d'état supposées définies et caractéristiques de tout le système, **correspond en fait au macro-état le plus probable**.

Pour un système de grande taille, les autres macro-états sont certes possibles mais en réalité tellement improbables qu'ils sont imperceptibles à notre échelle.

- Si des paramètres macroscopiques peuvent varier, suite à la modification d'une contrainte extérieure, alors ils évoluent vers les valeurs qui maximisent le nombre de complexions Ω et donc la probabilité. C'est là la signification profonde de la notion d'*irréversibilité* d'une évolution : **un phénomène statistique collectif propre aux systèmes constitués d'un grand nombre de particules**.

Notion de désordre

La notion de « désordre » en physique a à voir avec le niveau d'approximation auquel se place l'observateur pour décrire l'état du système en se réduisant à des paramètres macroscopiques. Ce faisant il méconnaît d'autant plus le système qu'il existe de micro-états compatibles avec le macro-état considéré. On peut dire qu'il lui manque une information sur l'état réel (microscopique) du système. Et cette information manquante est d'autant plus grande qu'il a peu de chance de trouver cet état en le choisissant au hasard parmi les micro-états possibles⁵.

Un système est dans un macro-état d'autant plus désordonné que son nombre de complexions est élevé.

L'entropie statistique de Boltzmann dans le cadre microcanonique

Le fait qu'en thermodynamique classique, l'entropie S d'un système isolé doit augmenter lors d'une évolution irréversible (2nd principe) est à rapprocher de l'augmentation de Ω décrite ci-dessus. Il y a donc un lien entre S et Ω que Boltzmann se propose d'explicitier. S doit donc être une fonction croissante de Ω , mais **elle doit aussi être extensive** : pour deux systèmes Σ_1 et Σ_2 d'entropies respectives S_1 et S_2 , le système global $\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ a pour entropie $S = S_1 + S_2$.

Or pour un macro-état donné de Σ , associant un macro-état de Σ_1 de nombre de complexions Ω_1 et un macro-état de Σ_2 de nombre de complexions Ω_2 , le nombre de complexions total est simplement $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$. La fonction qui à un produit associe une somme est un logarithme. Reste alors à choisir la base de ce logarithme et une constante multiplicative positive pour se ramener aux valeurs numériques obtenues pour l'entropie thermodynamique.

FORMULE DE BOLTZMANN : L'entropie d'un système isolé placé dans un macro-état de nombre de complexion Ω vaut

$$S = k_B \ln \Omega$$

où $k_B \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

Ainsi, le second principe est retrouvé et nous avons gagné une interprétation microscopique et statistique de ce principe, c'est-à-dire une compréhension profonde.

L'entropie apparaît comme **une mesure du désordre** d'un système, c'est-à-dire de l'information manquante associée à l'ensemble des micro-états possibles.

5. Cette interprétation est à rapprocher des jeux de hasard. C'est la raison pour laquelle la formule de l'entropie statistique de Boltzmann sera plus tard généralisée dans le cadre de la théorie de l'information de Shannon.

On retrouve par exemple que l'entropie d'un corps pur doit croître lorsqu'il passe de l'état solide à liquide, puis de l'état liquide à gazeux, car son état est de plus en plus désordonné puisque les particules qui le constituent ont alors de plus en plus de liberté de mouvement.

La généralisation de la formule de Boltzmann pour l'adaptation aux situations non microcanoniques (systèmes non isolés) requiert l'entropie de Shannon, développée dans le cadre de la théorie de l'information.

Application : le cas du gaz parfait monoatomique

Considérons un système plus complexe : le gaz parfait monoatomique enfermé dans une enceinte de volume V , à la température T . On s'intéresse à un macro-état d'équilibre, caractérisé par une distribution statistique des vitesses et des positions stationnaire, homogène, et isotrope. En effet comme nous l'avons vu plus tôt, si la concentration particulaire et/ou la distribution des vitesses fait apparaître des variations, alors le système va évoluer irréversiblement vers cet état d'équilibre qui est le plus désordonné au sens de l'information manquante, c'est-à-dire le plus probable.

Dans une vision classique, les N particules qui constituent ce gaz peuvent prendre n'importe quelle position \vec{OM}_i dans l'enceinte, et n'importe quelle vitesse \vec{v}_i . Dans ces conditions comment dénombrer le nombre de complexions correspondant au macro-état d'équilibre (V, T) ? Il semble qu'il soit infini.

La physique quantique fournit la clé grâce au principe d'indétermination de Heisenberg, qui stipule que **la position et la vitesse d'une particule ne peuvent être déterminées simultanément avec une précision arbitrairement petite**. Selon la direction x , en notant les incertitudes Δx et Δp_x ($p_x = mv_x$) on a au minimum

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar,$$

et de même selon les deux autres directions.

En définitive on peut considérer que chaque état particulaire occupe un volume \hbar^3 dans l'espace des positions et des quantités de mouvements ^a.

a. Cet espace requiert la donnée des 3 coordonnées de position et des 3 composantes de vitesse (ou de \vec{p}) donc il est de dimension 6.

Il faut maintenant quantifier la taille du volume disponible pour ces états. Pour les positions, il s'agit du volume de l'enceinte V . Pour les vitesses (ou les quantités de mouvement), c'est la température T qui fixe les vitesses accessibles via l'énergie interne, dont on a vu qu'elle s'écrivait ⁶ pour un gaz parfait monoatomique

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 = N \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Dans cette somme de termes positifs, chaque terme est inférieur à la somme :

$$\forall i, \|\vec{v}_i\| \leq \sqrt{N} u = \sqrt{\frac{3Nk_B T}{m}} \quad \text{donc} \quad \|\vec{p}_i\| \leq \sqrt{3mNk_B T}.$$

Ainsi l'ensemble des vecteurs \vec{p}_i possibles est contenu dans une sphère de rayon $p_{\max} = \sqrt{3mNk_B T}$, c'est-à-dire dans un volume

$$V_{\vec{p}} = \frac{4\pi}{3} p_{\max}^3 = \frac{4\pi}{3} (3mNk_B T)^{\frac{3}{2}}.$$

Et donc le volume de l'espace des états d'une particule est le produit

$$\mathcal{V} = V \cdot V_{\vec{p}}$$

puisque nous sommes dans un espace à 6 dimensions. Le nombre d'états particuliers individuels possibles est donc

$$\omega = \frac{\mathcal{V}}{\hbar^3} = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (3mNk_B T)^{\frac{3}{2}} V.$$

6. u représente la vitesse quadratique moyenne.

La définition d'un micro-état du gaz entier requiert de définir l'état de chacune des N particules. Il y a donc $\Omega = \omega^N$ micro-états possibles compatibles avec le macro-état d'équilibre (V, T) du gaz entier. Finalement la formule de Boltzmann conduit à

$$S = k_B \ln \Omega = Nk_B \ln \left(T^{\frac{3}{2}} V \right) + \text{constante}.$$

Ainsi, en notant que $Nk_B = nR$ on retrouve bien l'expression de l'entropie trouvée par un raisonnement thermodynamique, dans le cas monoatomique où $\gamma = \frac{5}{3}$:

$$S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \left(TV^{\gamma-1} \right) + \text{constante}.$$

Principe de Nernst

Comme nous l'avons vu, la thermodynamique ne permet de calculer que des variations d'entropie, cette dernière n'étant connue qu'à une constante additive près. La formule de Boltzmann présente aussi l'intérêt de fournir une valeur absolue à l'entropie.

$$S = k_B \ln \Omega \geq 0$$

ne s'annule que si $\Omega = 1$, c'est-à-dire s'il n'y a qu'un seul micro-état possible pour un macro-état. Cela correspond à une connaissance parfaite de l'état du système, donc un désordre nul.

En physique classique, un système pourrait ainsi être parfaitement ordonné si chaque particule était parfaitement statique, et située à une position parfaitement connue déterminée par les contraintes extérieures. Ceci est possible dans un solide cristallin parfait, c'est-à-dire sans défauts, à une température de 0 K.

PRINCIPE DE NERNST (ou Troisième Principe) :
L'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers 0 J.K⁻¹ lorsque la température tend vers 0 K.

Le troisième principe est ainsi utilisé pour établir les tables donnant l'entropie molaire des différents corps purs dans leurs différents états.

Notons qu'en réalité la physique quantique complique un peu les choses. L'état de repos total n'est pas autorisé, à cause du principe d'indétermination de Heisenberg, ce qui impose un minimum de fluctuations même à très basse température. Toutefois il existe bien un niveau d'énergie dit « fondamental » d'énergie minimale dans lequel pourraient être toutes les particules. On abandonne la description en terme de position et vitesse pour utiliser un jeu de nombres quantiques pour définir chaque micro-état. Le problème vient du fait que cet état fondamental est parfois « dégénéré », c'est-à-dire que plusieurs états quantiques peuvent avoir ce même niveau d'énergie fondamental. Il reste alors une *entropie résiduelle* liée à cette indétermination sur l'état réel de chaque particule.

Conclusion

Cette approche statistique nous a permis de mieux comprendre ce qu'est un état d'équilibre en thermodynamique, avec la nécessaire distinction entre les échelles micro et macroscopique, et ce qui constitue le mécanisme fondamental de l'irréversibilité des processus thermodynamiques et donc ce qui donne son sens à la flèche du temps. Un système isolé évolue spontanément vers un état plus désordonné car c'est non seulement le plus probable mais parce que les autres évolutions possibles sont d'une probabilité en général tellement dérisoire qu'elle est non mesurable.

Toutefois il ne faudrait pas en déduire hâtivement que tout système évolue toujours vers plus de désordre. La réalité nous prouve le contraire par l'abondance de structures ordonnées dans le monde inanimé (structures de la matière, des cristaux aux macromolécules telles que l'ADN...) comme dans le monde animé (les êtres vivants et leurs productions...). Ceci peut se comprendre par deux raisons. D'une part tous les systèmes ne sont pas isolés mais au contraire échangent des flux avec leur environnement extérieur (énergie, matière, ...). D'autre part beaucoup de systèmes évoluent en réalité très loin de l'équilibre

thermodynamique, et avec des processus non-linéaires complexes. Le chimiste belge Ilya Prigogine (1917-2003, prix Nobel de chimie en 1977) a contribué à la compréhension de ces phénomènes de structuration en introduisant le concept de « structures dissipatives » en 1969. Cela constitue notamment une piste intéressante pour définir les conditions d'apparition du vivant⁷.

7. Pour approfondir la question de la définition d'une frontière entre vivant et non vivant, on pourra lire *Infravies, de Thomas Heams, éd. Le Seuil (2019)*, qui constitue un beau panorama récent sur cette question.

Annexe : lien avec la théorie des jeux et de l'information

Le comportement observé ci-dessus dans le cadre du modèle binaire de détente de Joule et Gay-Lussac trouve un analogue dans le cadre de la théorie des jeux.

Prenons le jeu de dé, dans lequel on lance N dés identiques à 6 faces numérotées de 1 à 6, et on évalue la variable aléatoire constituée de la somme Σ des faces. Pour un unique dé toutes les faces sont équiprobables. Pour deux dés la moyenne statistique (ou espérance mathématique) de Σ est de 3,5 c'est-à-dire le milieu de $[1, 6]$. Mais on peut aussi constater que les valeurs proches de cette moyenne sont plus probables que les extrêmes. En augmentant le nombre de dés ce phénomène s'amplifie. Avec 10 dés l'espérance 35 devient beaucoup plus probable que les valeurs extrêmes.

En imaginant maintenant le même jeu avec des pièces (pile ou face), le lancé des N pièces permet de constituer un nombre codé en binaire (0 ou 1). Il sera alors plus probable de tomber sur un nombre dont la somme des chiffres 0 ou 1 est proche de $\frac{N}{2}$ que proche des extrêmes 0 ou N .

Imaginons maintenant une troisième expérience ou on tire au hasard un nombre en binaire à N chiffre dont on connaît la somme. Il sera d'autant plus difficile de deviner ce nombre si la somme de ses chiffres est proche de $\frac{N}{2}$. On entrevoit ici un lien avec la théorie de l'information (ou théorie de Shannon), qui vise à quantifier l'information potentiellement cachée dans une suite de caractères selon un code donné. Shannon a proposé une entropie pour mesurer la quantité d'informations cachée. Pour une variable aléatoire discrète de loi de probabilité p_k , avec $k \in [[1, N]]$, l'entropie de Shannon s'écrit

$$S = - \sum_{k=1}^N p_k \ln p_k$$

Dans le cas de l'**équiprobabilité** pour un nombre de complexions N , on retrouve bien la formule de Boltzmann à la constante multiplicative k_B près :

$$\forall k, p_k = p = \frac{1}{N} \quad \text{car} \quad \sum_{k=1}^N p_k = Np = 1 \quad , \quad \text{donc} \quad S = \frac{N}{N} \ln N = \ln N .$$

Il existe d'autres types d'entropies selon les usages, notamment pour l'adaptation aux systèmes non-linéaires loin de l'équilibre, ou pour des applications liées au traitement du signal (voir par exemple les familles d'entropies de Rényi ou de Tsallis).