

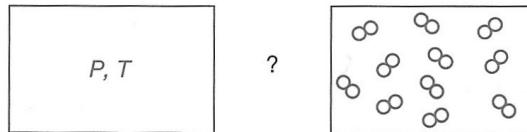
## XVIII-2 Approche documentaire : Boltzmann

### Document I : Formule de Boltzmann

- Microétats d'un système

L'étude de la description des systèmes thermodynamiques gazeux a montré que la connaissance de l'état microscopique n'est pas possible : il est illusoire de prétendre définir la précision ou la vitesse de chaque particule, même à un instant donné. La thermodynamique se contente d'une description du système à l'échelle macroscopique, grâce à l'emploi d'un faible jeu de paramètres : pression, température.

Ce faisant, on renonce à connaître la réalité de l'état microscopique du système, parmi le très grand nombre  $W$  de microétats correspondant aux paramètres macroscopiques observés. Pour un état macroscopique donné, accéder à la connaissance du microétat revient à découvrir un résultat parmi les  $W$  possibles.



C'est ici qu'une hypothèse fondamentale de la thermodynamique intervient : on considère que tous les microétats sont équiprobables.

On rapproche donc la problématique du jeu consistant en l'ouverture d'une enveloppe qui donnerait un résultat parmi  $N = W$  possibles. Passer de la connaissance de l'état macroscopique à celle du microétat nécessite une quantité d'information  $q$ , évaluée par la formule de Boltzmann :  $q = k \ln(W)$

Un des principaux dilemmes consiste à déterminer si  $W$  peut effectivement être défini pour un système réel. En général, un traitement par la physique classique ne convient pas car il laisse entrevoir une valeur infinie du nombre de microétats possibles. C'est la physique quantique, la seule qui convient d'ailleurs lorsqu'on traite de l'échelle microscopique, qui permet d'attribuer à  $W$  une valeur finie, grâce aux propriétés de quantification.  $W$  est donc fini, mais d'un ordre de grandeur considérable en pratique !

- Entropie et information manquante

Supposer tous les microétats équiprobables comme principe fondamental de thermodynamique et adopter la valeur  $k_B$  pour exprimer la quantité  $q$ , conduisent à identifier information manquante  $q$  et entropie statistique  $S$  de Boltzmann :

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

L'extensivité de  $S$  est une propriété qui résulte directement de cette expression. En effet, la réunion de sous-systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  à  $W_1$  et  $W_2$  microétats possibles, donne  $\Sigma$  à  $W = W_1 W_2$  possibilités d'organisation. Or  $\ln(W_1 W_2) = \ln(W_1) + \ln(W_2)$ , donc :

$$S = S_1 + S_2.$$

- Détente de Joule d'un gaz parfait

On reprend l'exemple de la détente de Joule Gay-Lussac, au cours de laquelle un gaz parfait se détend dans une enceinte adiabatique, son volume passant de  $V$  à  $2V$ . Dans l'état initial, les particules de gaz sont toutes regroupées dans une demi-enceinte, tandis qu'elles sont réparties pour moitié dans une demi-enceinte et pour moitié dans l'autre dans l'état final.



L'information manquante  $q$  s'est donc accrue, dans l'état final, de :

$$\Delta S = k_B \ln(C),$$

où  $C$  est le nombre de manière de placer les  $P = n N_A$  particules entre les deux demi-enceintes ( $N_A$  désigne le nombre d'Avogadro). Un calcul de dénombrement évalue  $C$  à :

$$C = \frac{P!}{\left(\frac{P}{2}\right)! \left(\frac{P}{2}\right)!}$$

où  $n!$  désigne la factorielle d'un nombre entier  $n$ .

Le nombre  $P$  étant extrêmement grand dans un système réel une formule mathématique donne une formule approchée de  $\ln(C)$  :

$$\ln(C) = P \ln(2)$$

L'entropie statistique s'accroît finalement, du fait de la répartition des particules entre les deux demi-enceintes, de :

$$\Delta S = k_B P \ln(2)$$

Cette expression est à rapprocher de la valeur obtenue dans le cadre de la thermodynamique :

$$\Delta S = nR \ln(2)$$

On aboutit à une grande similitude des expressions, en remarquant que  $P = nN_A$ .

## Document 2 : Entropie et désordre

La fusion d'un corps pur fait passer son organisation de celle d'un cristal solide, ordonné à l'image d'un jeu de cartes rangé, 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. De fait, l'entropie massique du liquide est supérieure à celle du solide, comme le montre l'étude des transitions de phase.

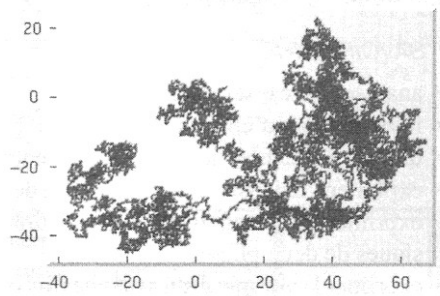
La vaporisation et la sublimation sont également des transitions conduisant à un état d'organisation de la matière moins ordonné. L'étude conclut dans chaque cas à une augmentation de l'entropie au cours de cette transformation. On peut toutefois s'interroger sur la possibilité d'inverser une transition de phase, effectuée réversiblement à température constante, donc sous pression  $p$  constante. À la température de fusion, le passage de l'état solide à l'état liquide conduit chaque molécule (ou atome) à quitter le cristal, comme une carte du jeu quitte sa place. Lors de la transformation inverse (solidification), la molécule reprend une place dans le cristal, mais pas la même que celle qu'elle avait quittée ! On voit ici la difficulté d'adopter des images classiques pour décrire des systèmes au niveau microscopique.

## Document 3 : Les polymères

« La notion de macromolécule comme chaîne linéaire de monomères attachés entre eux par liaison covalente a émergé dans les années 1920 à la suite des travaux d'Hermann Staudinger. Le nombre  $N$  de maillons élémentaires d'une chaîne est appelé indice de polymérisation. Ce nombre atteint des valeurs très grandes, 100000 pour des polymères synthétiques comme le polystyrène et le milliard pour l'ADN des chromosomes humains. Les polymères sont des molécules géantes.

Dans de nombreux cas, les liaisons chimiques permettent la rotation relative de deux monomères consécutifs. Le nombre de conformations, c'est-à-dire de formes possibles d'une macromolécule, est alors gigantesque. Des polymères soumis à l'agitation thermique sont souvent des objets fortement désordonnés à l'échelle microscopique. La figure illustre ce désordre moléculaire à partir d'un modèle de chaîne idéale ou de marche au hasard introduit en physique des polymères par Werner Kuhn en 1934.

L'entropie statistique d'une chaîne est par définition proportionnelle au logarithme du nombre de ses conformations. Ce nombre diminue quand la distance entre les extrémités augmente. Étirer une chaîne, c'est diminuer son entropie. Pour effectuer cette opération il faut en pratique refroidir la chaîne (lui enlever de la chaleur) ou lui fournir du travail, donc exercer une force. Par conséquent, une chaîne de polymère est élastique (elle résiste à l'allongement) et s'allonge quand on la refroidit. Réciproquement, elle chauffe quand on la tend et se raccourcit quand on la chauffe. Ce dernier effet est intuitif : un fil initialement étiré se replie quand il est soumis à des chocs aléatoires. »



## QUESTIONS

- Pourquoi peut-on considérer la chaîne polymérique comme un système thermodynamique ?
- Pourquoi faut-il « enlever de la chaleur » à une chaîne de polymère pour l'étirer ? Dans quelles circonstances cela revient-il au même que « lui fournir du travail » ?
- Le comportement décrit pour les polymères est-il observé avec d'autres matériaux ?
- Donnez les signes des 6 entropies de changement d'état.
- A l'aide de la formule de Stirling pour les grands nombres :  $\ln(x!) = x \ln(x) - x$ . Retrouvez l'expression de  $\ln(C) = P \ln(2)$ .