

LP17 : Notion d'état microscopique, interprétation statistique de l'entropie. Exemples.

Micard Diane et Clavaud Cécile

9 mars 2013

Résumé

2010 “Les exemples ne se limitent pas à l'interprétation statistique de la détente de Joule Gay-Lussac. Il est intéressant de faire le parallèle entre la configuration microscopique la plus probable du système et l'état macroscopique d'équilibre thermodynamique. On peut s'intéresser à la notion de température au cours de cette leçon.”

2008 “Les notions de probabilités et les statistiques mises en oeuvre doivent être introduites de manière précise.”

2004 “Il faut définir avec soin les notions de micro états et de macro états : pour cela, on peut s'appuyer par exemple sur un système physique discret. Ce peut être l'occasion d'introduire la notion de température thermodynamique.”

2001 “Cette leçon révèle plusieurs difficultés majeures sur lesquelles les candidats doivent réfléchir au cours de la préparation :

- Comment définir l'état microscopique d'un système en accord avec les lois de la mécanique (classique ou quantique) ?
- Comment dénombrer ces états si les variables mécaniques sont continues ? Comment la mécanique quantique aide-t-elle résoudre ce problème ?
- Comment le système explore ces états pour atteindre l'état d'équilibre macroscopique ?
- Comment peut-on identifier l'état d'équilibre et l'état le plus probable d'un système ?

Table des matières

1	Notion d'État Microscopique	2
1.1	Définition	2
1.2	Principe de la physique statistique et Ensemble microcanonique [1]	2
1.2.1	Notion de microétat discret	2
1.2.2	Cas continu : incertitudes quantiques [2]p17	3
1.3	Validité de l'approche statistique, fluctuations. [2]p27 et [1]	3
2	Entropie Statistique	3
2.1	Introduction à la notion d'entropie [1]p64	3
2.2	L'entropie statistique : définition [1],[2]p100	4
2.3	Premières propriétés :	4
3	Interprétation Entropique de Phénomènes macroscopiques	5
3.1	La thermodynamique retrouvée [1]p79	5
3.2	Le modèle du polymère [4]p339	5
3.3	Problème de l'indiscernabilité pour la fusion d'un cristal parfait [3]p93	6

Bibliographie :

- Ngô *Physique statistique*[1]
- Diu *Physique Statistique*[2]
- Latour *Leçon de Thermodynamique*[3]**Attention de nombreuses imprecisions...**
- Callen *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*[4]
- **BFR thermodynamique**

Pré-requis :

- Notion d'ergodicité
- Mécanique quantique particule dans un puits de potentiel
- principes de la thermodynamique, entropie thermodynamique, identité thermodynamique et variables conjuguées de l'entropie

Note : les corrections sont apportées en gras

Introduction

La physique statistique est née au XIXème siècle en même temps que la thermodynamique. Ces deux branches de la physique sont d'autant plus complémentaires qu'elles s'intéressent aux mêmes phénomènes. Cependant leurs approches sont très différentes : la thermodynamique est avant tout une science empirique décrivant majoritairement des systèmes macroscopiques et cherchant à se rapprocher de la compréhension microscopique. A l'inverse la physique statistique propose une approche mathématique probabiliste se focalisant sur l'état microscopique et plus précisément le dénombrement de microétat. Nous essayerons dans cette leçon de souligner les liens entre les deux approches mais surtout d'insister sur le fait que l'on puisse redémontrer les principes empiriques à partir de la théorie probabiliste. Nous nous intéresserons donc dans un premier temps à décrire le système dans son état microscopique puis nous essayerons de comprendre en quoi les différents états microscopiques d'un même système influent sur les propriétés macroscopiques de ce dernier. Nous finirons par donner des exemples illustrant le fait que les lois macroscopiques peuvent être retrouvées à partir des lois statistiques.

1 Notion d'État Microscopique

Pour commencer définissons l'état macroscopique : l'état macroscopique est l'état auquel nous avons accès que ce soit par nos sens ou par la mesure. On le caractérise à partir des grandeurs macroscopiques que sont pour un gaz : la température, la pression, le volume... Ce macroétat est lui composé d'un nombre très grand de particules (pour reprendre le cas d'un gaz). Ces particules ont chacune une position et une impulsion qui leur est propre.

1.1 Définition

Donnée de l'ensemble des paramètres permettant de décrire le système microscopique de façon univoque dans une configuration de ce dernier. Ainsi un microétat se définit à partir de la donnée des positions et impulsions de chacune des N particules constituant le système. Cette donnée définit parfaitement le système. Cependant la donnée de l'espace des phases complet du système est difficile à obtenir du fait du grand nombre de particules à considérer : pour un gaz $N \approx 10^{23}$. De plus pour chaque état macroscopique il existe un très grand nombre de configurations microscopiques du système : une analogie rapide peut être faite avec un jeu de dame où l'état macroscopique serait défini par le nombre de cases et de pions, et où, pour ces grandeurs fixées il existe un nombre important de combinaison possible de remplissage des pions sur le dammier. A première vue on peut se demander quelle est l'influence et donc l'intérêt de ces configurations si leur interconvection ne change pas le système que nous percevons. Et bien nous tacherons de montrer dans la suite que même si l'étude des configurations en elles mêmes n'apporte pas grand chose, leur nombre (le nombre des microétats accessibles) peut lui donner beaucoup d'informations sur le système!

1.2 Principe de la physique statistique et Ensemble microcanonique [1]

Tout d'abord et afin de poser le cadre de cette étude nous allons définir les hypothèses de travail : nous n'aborderons, dans cette leçon, les microétats et l'entropie que dans le cadre de l'ensemble microcanonique. Ceci revient à considérer que :

- Le système est isolé
- son énergie est fixée à E_0 à δE_0 près telle que $\delta E_0 \ll E_0$. L'incertitude sur E_0 vient de la nature quantique de l'infiniment petit **incertitude quantiques. Ceci est redondant avec système isolé : c'est une conséquence.**
- Les microétats accessibles sont ceux pour lesquels E est comprise entre E_0 et $E_0 + \delta E_0$.
- Tous les microétats **De même énergie** sont équiprobables puisque le système est à l'équilibre
- **Ergodicité : l'expérimentateur n'a accès qu'à des moyennes temporelles qui sont difficile à exprimer en probabilité, l'hypothèse ici est de dire que les moyennes d'ensemble sont égales aux moyennes temporelles.**

Notons que le caractère équiprobables des microétats d'un système isolé à l'équilibre n'est pas une hypothèse faite uniquement dans l'ensemble microcanonique : il s'agit en fait du **premier postulat** de la physique statistique.

1.2.1 Notion de microétat discret

Ceci est une variante au plan que nous allons traiter : *Considérons une chaîne de N moments magnétiques disposés selon l'axe Ox et dont les moments peuvent s'aligner selon $\pm Oy$ sans interactions entre eux. On considère que le système est isolé. Ici ce qui différencie les microétats est l'enchaînement des spins : chaque spin à deux possibilités (up and down) ce qui correspond alors à 2^N microétats. On notera le nombre de microétats Ω .*

Au tableau : cas du polymère Nous allons ici considérer un modèle de polymère et montrer qu'à l'aide des principes mis en place précédemment il est possible de retrouver la relation entre la tension, la température et la taille d'un ruban de polymère. On modélise le ruban par une chaîne de N motifs, chaque motif possède une longueur notée a . L'une des extrémité de la chaîne ainsi créée est fixe, on applique sur l'autre une tension constante $\vec{F} = F\vec{u}_x$.

Chaque polymère est représenté par un segment qui peut s'orienter parallèlement aux axes du repère de l'espace. Cette chaîne est en interactions avec d'autres chaînes identiques composant le matériau. Par conséquent on donnera une énergie positive ϵ aux segments non alignés avec l'axe du polymère. Pour finir on notera L_x la longueur non déplié du polymère, N_i^+ le

nombre de monomères alignés avec l'axe $\vec{o}_i$ et N_i^- ceux alignés dans l'autre sens .
Nous avons donc :

$$\begin{aligned} - N_x^+ + N_x^- N_y^+ + N_y^- &= N \\ - N_i^+ - N_i^- &= \frac{L_i}{\epsilon} = L'_i \\ - N_y^+ + N_y^- &= \frac{U'}{\epsilon} = U' \end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} - N_x^+ &= \frac{1}{2}(N - U' + L'_x) \\ - N_x^- &= \frac{1}{2}(N - U' - L'_x) \\ - N_y^+ &= \frac{1}{2}(U' + L'_y) \\ - N_y^- &= \frac{1}{2}(U' - L'_y) \end{aligned}$$

Le nombre de configuration du système est :

$$\Omega(U, L_x, L_y, N) = \frac{N!}{N_x^+! N_x^-! N_y^+! N_y^-!}$$

1.2.2 Cas continu : incertitudes quantiques [2]p17

Situation du problème : Les systèmes physiques étudiés sont de nature finie. À partir de cela la mécanique quantique nous dit que les niveaux d'énergie forment un spectre discret. Cependant la différence entre deux niveaux d'énergie pour un système de taille macroscopique est très faible. Illustrons ce propos en considérant une boîte de volume V fini contenant une particule. En mécanique quantique cela revient à considérer une particule piégée dans un puits de potentiel 3D. Chaque microétat est alors un état propre de l'Hamiltonien de la particule. Les impulsions de la particule sont quantifiées : $\vec{k} = n_x \frac{2\pi}{L_x} + n_y \frac{2\pi}{L_y} + n_z \frac{2\pi}{L_z}$. L'impulsion est reliée à l'énergie de la particule de la façon suivante : $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Application numérique pour un électron : $E_{n_x+1, n_y, n_z} - E_{n_x, n_y, n_z} = (2n_x + 1) \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m L_x^2}$ on prend n_x de l'ordre de 1, $L=1\text{mm}$ et $m = 10^{-30} \text{kg}$ on trouve alors : $\delta E = 10^{-33} \text{J}$

Passage au continu : Ceci permet donc de passer dans une description continue et permet de définir la densité d'états. On écrit $|\vec{k}| = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ soit $dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{dE}{2\sqrt{E}}$ **mettre figure** On veut étudier le nombre de $\vec{k}$ dont la norme est comprise entre k et $k + dk$. La coquille sphérique à pour volume $4\pi k^2 dk$ pour un nombre de mailles élémentaires $N = \frac{2\pi}{L_x} \frac{2\pi}{L_y} \frac{2\pi}{L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$. On définit

alors la densité d'état : $\rho(E)dE = \frac{\text{Nombre d'états dans } V}{V} = \rho(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$ Cette forme peut se généraliser pour des systèmes à N particules, le volume est alors décrit par des hypersphères de dimension N . **Il faut continuer le calcul et arriver à la description du GP (Dui), puis insister sur le fait que l'on retrouve des propriétés connues**

1.3 Validité de l'approche statistique, fluctuations. [2]p27 et [1]

Ne pas traiter Vérifions maintenant que ce que nous avons supposé précédemment n'est pas si éloigné de la réalité que ça : considérons un gaz parfait à l'équilibre contenant un grand nombre de particules. Ce gaz est mu par l'agitation thermique et les fluctuations. Considérons un volume $V1$ contenu dans V et contenant n particules. Soit p la probabilité qu'une particule soit localisée dans $V1$. On a alors $P(n) = C_N^n p^n (1-p)^{N-n}$ ou P est la probabilité d'avoir n particules dans $V1$. La valeur moyenne du nombre de particules dans $V1$ est : $\langle n \rangle = Np$ avec un écart quadratique de $\Delta n = \sqrt{Np(1-p)}$. La fluctuation

du système est alors :

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \sqrt{\frac{(1-p)}{Np}}$$

Application numérique : Pour $N = 10^{24}$ et $V1 = V/2$ on trouve une fluctuation relative autour de la moyenne de 10^{-12} . Ceci illustre le fait que plus un système est grand plus les grandeurs considérées sont piquées autour de leur valeur moyenne. Ce qui autorise l'utilisation de ces grandeurs pour décrire le système.

2 Entropie Statistique

Jusque là nous nous sommes contenté de comptabiliser les microrétats sans jamais en donner l'intérêt, ni les propriétés que ce nombre confère au système. Bien sûr il y a un intérêt fondamental à savoir dénombrer les microétats d'un système et c'est ce que nous allons désormais le montrer. Les propriétés que nous allons alors illustrer sont celle de l'entropie statistique, que nous chercherons par la suite à relier à la notion d'entropie thermodynamique.

2.1 Introduction à la notion d'entropie [1]p64

Dans un premier temps raisonnons à partir du dénombrement vu précédemment. Considérons N boîtes de craies vides et identiques.

- Expérience 1 : un expérimentateur dépose une craie dans une des boîtes et demande à un cobaye de retrouver la craie.
- Expérience 2 : l'expérimentateur marque une croix sur la boîte contenant la craie.

Analyse des deux expériences : Dans la première expérience, du point de vue du cobaye toutes les boîtes sont identiques : le nombre de microétats possibles est $\Omega = N$ et la probabilité de trouver la craie dans une boîte est de $\frac{1}{\Omega}$. Pour trouver la craie à coup sûr il manque d'autant plus d'information que N est grand. Donnons nous une fonction J qui aurait pour but de quantifier le manque d'information.

Alors J est une fonction croissante de Ω .

Regardons maintenant la deuxième expérience : pour le cobaye le nombre de microétat est de 1, il sait où est la craie donc il ne manque pas d'information. On en tire $J(1) = 0$.

La fonction J que nous venons d'introduire est la fonction entropie d'information dont la dernière propriété est la suivante : $J(Nm) = J(m) + J(N)$

Réalisons une troisième expérience pour comprendre un peu mieux sa signification :

- l'expérimentateur dépose cette fois la craie dans une boîte non équivalente au $N-1$ autre mais cette fois les N boîtes contiennent m compartiments.
- soit l'expérimentateur choisit directement l'un des tiroirs d'une boîte. Il a donc $\Omega = Nm$ possibilités. Soit un manque d'information $J(\Omega = Nm)$
- soit l'expérimentateur choisit d'abord une boîte puis un tiroir ce qui fait un manque d'information de $J(N) + J(m)$

Ces deux façons de voir l'expérience sont équivalentes on en tire donc la dernière propriétés : $J(Nm) = J(m) + J(N)$. A partir de cette simple expérience on a dégagé les propriétés de J qu'on appelle l'entropie d'information et qui se généralise à des cas non équiprobables.

$$J = C \ln(\Omega)$$

2.2 L'entropie statistique : définition [1],[2]p100

Nous avons construit l'entropie d'information à partir d'un dénombrement de microétats. L'entropie statistique se définit à partir d'une généralisation propriétés présentées précédemment. Si on considère la distribution de probabilité P_m liée à une série d'événements e_m alors ses propriétés sont les suivantes :

$S(0, 0, \dots, 1, 0, \dots) = 0$ $S(p_1, p_2, \dots) = S(p_2, p_1, \dots)$
Les événements impossibles ne contribuent pas à l'entropie
Dans le cas d'une distribution équiprobable, le manque d'information croît avec le nombre d'événements possibles.
Condition d'additivité : $S(P_m, P_{m'}; m = 1 \dots M, m' = 1 \dots M') = S(P_m) + S(P_{m'})$

(1)

IL est possible de montrer que ceci peut se réécrire avec la *Formule de Shannon* $S(P_1, P_2, \dots, P_m) = -k \sum P_m \ln P_m$. L'entropie ainsi décrite a le même sens que l'entropie d'information dans le sens où elle mesure le degré d'organisation d'un système ce qui revient à quantifier le manque d'information. Cependant cette entropie ne correspond pas tout le temps à l'entropie thermodynamique que nous connaissons. En effet la thermodynamique ne traite que des états d'équilibre. Par conséquent les deux entropies se correspondent uniquement dans le cas d'une distribution d'événements équiprobable.

Entropie microcanonique : Dans le cas microcanonique on a donc en notation simplifiée : $S(M, M') = S(M) + S(M')$ ici $M, M' = \Omega, \Omega'$. ce qui invite à définir l'entropie de la façon suivante : $S(M) = k \ln(M)$ avec k la constante de Boltzmann dans le cas de l'entropie statistique.

2.3 Premières propriétés :

Équilibre et maximisation de l'entropie [2]p147 ou [1]p56 Le premier postulat de la physique statistique nous indique qu'à l'équilibre tous les microétats d'un système isolé sont équiprobables. Par conséquent S est maximale comme nous l'avons vu avec les N boîtes.

Application à la Détente de Joule Gay Lussac : mise en évidence de l'irréversibilité [2]p157 On considère un gaz isolé constitué de N particules discernables à l'équilibre macroscopique. Initialement les particules se dans le compartiment appelé A. Pour simplifier ici on considérera que la présence de toutes les particules dans un compartiment constitue un microétat. Initialement nous avons donc $S = 0$. A un instant t_1 on enlève la paroi séparant les compartiments A et B. On s'intéresse alors à l'état d'équilibre qui suit la transformation du système. *Les calculs qui suivent ne sont pas dans les*

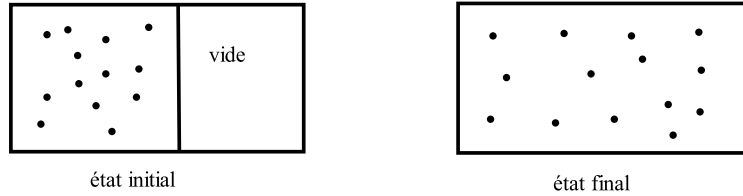


FIGURE 1 – détente de Joule Gay Lussac

livres que j'ai lu donc à savoir faire. Dans la situation d'équilibre finale il y a donc 2^N microétats possibles. La variation d'entropie durant cette transformation est donc $\Delta S = Nk \ln 2$. La probabilité de retrouver le système à instant ultérieur dans l'état initial est de $\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{2^N}$ on observe alors que plus N est grand moins la transformation est réversible car la probabilité de retrouver l'état initial devient si faible que la transformation n'est jamais observée. Cette exemple illustre bien le fait que l'entropie créée par une transformation dans un système n'est jamais perdue et est cause d'irréversibilité. On note une fois de plus l'importance du nombre de microétats sur les propriétés macroscopiques du système considéré. **Bien insister sur le fait que l'irréversibilité s'interprète en réalité comme une probabilité très faible d'un retour à l'état initial : Importance de la notion de temps dans la notion d'irréversibilité d'où l'importance d'avoir traité avant l'ergodicité**

3 Interprétation Entropique de Phénomènes macroscopiques

3.1 La thermodynamique retrouvée [1]p79

Bien expliciter le calcul Retrouvons le principe zéro de la thermodynamique. Les grandeurs prises dans l'hypothèse de l'ensemble microcanonique seront notées avec une *. On définit la température microcanonique T^* comme $\left[\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} \right]$, x maintenu constant. S étant une fonction croissante de l'énergie $T^* > 0$. On note tout l'intérêt d'avoir choisit la dimension de l'entropie comme celle de la constante de Boltzmann. Vérifions qu'avec les hypothèses précédentes si l'on met deux corps de température initiale T_1 et T_2 en contact ils évoluent vers un état d'équilibre où les deux températures sont égales. L'énergie du système global est fixé à E .

- A l'état initial : $E = E_1^i + E_2^i$ avec $E_2^i = E - E_1^i$. Le nombre de microétats accessible par le système pour une répartition particulière de E est donc : $\Omega^i(E, E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$ ce qui donne un total de microétat pour le système de $\Omega_T = \sum \Omega(E, E_1^i)$.
- Lorsque la paroi devient diatherme les deux systèmes échangent de l'énergie. Considérons qu'à l'équilibre le système se trouve dans une répartition $E_1, E - E_1$. L'entropie totale du système s'écrit donc $S = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$. De plus S est maximale (condition d'équilibre). On peut donc écrire :

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \quad (2)$$

Ce qui donne donc avec la définition de la température : $\boxed{T_1 = T_2}$

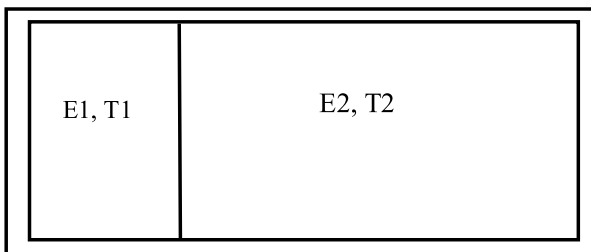


FIGURE 2 – Contact entre deux solides isolés, la paroi centrale est d'abord isolante puis diatherme, l'énergie totale des deux systèmes est fixée à E

3.2 Le modèle du polymère [4]p339

Reprenons le cas du polymère et montrons qu'il est possible de retrouver un comportement macroscopique à l'aide de l'entropie :

Le nombre de configuration du système est :
$$\Omega(U, L_x, L_y, N) = \frac{N!}{N_x^+! N_x^-! N_y^+! N_y^-!}$$

Ce qui nous donne pour l'entropie dans l'approximation de stirling : $S = k \ln \Omega = N k \ln N - \frac{1}{2}(N - U' + L'_x) k \ln(\frac{1}{2}(N - U' + L'_x)) - \frac{1}{2}(N - \frac{1}{2}(U' + L'_y)) k \ln(\frac{1}{2}(U' + L'_y)) - \frac{1}{2}(U' - L'_y) k \ln(\frac{1}{2}(U' - L'_y))$

On considère que la tension est une variable conjuguée de l'entropie relié à la longueur de la chaine : on admet que

$$-\frac{F}{T} = \frac{\partial S}{\partial L_x} = \frac{k}{2a} \ln\left(\frac{N - U' - L'_x}{N - U' + L'_x}\right) \quad (3)$$

On obtient ici une valeur de la tension correspondant à la taille de la chaine. Cependant cette expression dépend encore de U' qui peut être éliminé en utilisant : $\frac{L'_x}{T} = \frac{\partial S}{\partial U'}$. Ce qui donne au premier ordre : $\frac{L'_x}{N} = \frac{F N a^2}{k T} \frac{1}{1 + \exp(-\frac{\epsilon}{k T})}$ Ce comportement n'est pas courant en physique et même contre intuitif si on le compare à des éléments connus comme l'eau, mais il est observé pour certains polymères **trouver le nom**. Cela dit la description que nous avons faite de ce polymère est extrêmement naïve, elle a été choisi pour illustrer les démarches qui permettent de remonter aux propriétés physiques de systèmes.

3.3 Problème de l'indiscernabilité pour la fusion d'un cristal parfait [3]p93

Considérons un volume V de métal constitué de N particules. L'état solide correspond à N particules réparties régulièrement sur un réseau cristallin.

L'état liquide correspond lui à N particules librent de se déplacer dans tout le volume V.

Chaque particule occupe un volume $\frac{V}{N}$ et sont complètement indépendantes. Raisonnons d'abord naïve en ne considérant que l'accroissement des possibilités de positions. $\Omega_{solide} = (\frac{V}{N})^N$ puisque les particules sont toutes localisées. Par contre dans l'état liquide chaque particule est libre de se déplacer dans tout le volume : $\Omega_l = V^N$. Lorsque que le métal fond il y a donc une variation d'entropie de $\Delta S = k N \ln N$. Si $N = 1 \text{ mol}$ alors $\Delta S = R \ln N_a$. Si maintenant on considère 2 moles on a $\Delta S = 2 R \ln 2 N_a$ la variation d'entropie entre les deux mêmes transformations n'est pas linéaire en nombre de moles : il y a donc un problème! En effet, dans le liquide les particules ne sont plus localisées donc plus discernables il faut donc diviser Ω par un facteur $N!$. On obtient alors : $\frac{\Omega_l}{\Omega_s} = \frac{N^N}{N!}$, de plus $N! = (\frac{N}{e})^N$ (vient de Stirling). On en tire : $\Delta S = 2 k \ln e^N$ ce qui donne pour une mole $\Delta S = n R$ ce qui est cohérent avec l'expérience!

Le facteur d'indiscernabilité est donc très important lors du dénombrement des microétats. **En réalité ceci n'illustre pas le problème car dans le solide aussi les particules sont indiscernable. La seule chose qui change c'est que dans le cas du solide on calcule les microétats par site. Le paradoxe de Gibbs est bien mieux à traiter voir Ngo**

Conclusion

Pour conclure nous avons montrer tout au long de cette leçon l'influence du nombre Ω de microétats accessibles sur les propriétés macroscopiques du systèmes. Ceci illustre toute la force de la physique statistique qui réussit à relier la théorie probabiliste à des lois empiriques.