

LP16 : Entropie. Aspects macroscopiques et statistiques

Alexandre Koessler

Niveau : L3

Prérequis

- premier principe de la thermodynamique
- bases de la mécanique quantique
- mécanique analytique
- équations d'état du gaz parfait

Expériences

- ☞ animations de détente de Joule

Références

- [1] Bernard Diu, Claudine Guthmann, and Danielle Lederer. *Thermodynamique*. Enseignement des sciences. Hermann, Paris, 2007.
- [2] Bernard Diu, Claudine Guthmann, Danielle Lederer, and Bernard Roulet. *Éléments de physique statistique*. Collection Enseignement des sciences 37. Hermann, Paris, 1989.
- [3] Hubert Gié and Stéphane Olivier. *Thermodynamique : Première année et deuxième année*. Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1996.

Plan

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Description macroscopique | 2 |
| 1.1 | La fonction d'état Entropie | 2 |
| 1.2 | Second principe de la thermodynamique | 4 |
| 1.3 | Irréversibilité et retour à l'état initial du gaz parfait | 4 |
| 2 | Entropie statistique | 8 |
| 2.1 | Micro-états et macro-états | 8 |
| 2.2 | Postulat fondamental | 8 |
| 2.3 | Définition de l'entropie statistique | 9 |
| 2.4 | Application au gaz parfait | 11 |

But

Comprendre la notion d'entropie par deux approches différentes mais donnant les mêmes résultats macroscopiques.

Introduction

Il serait intéressant de pouvoir décrire un système de N particules de façon complète en ayant accès aux positions et vitesses de ces particules à tout instant mais devient vite impossible même en considérant un système thermodynamique simple comme le gaz parfait. Un système de ce type contiendrait environ $\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23}$ particules et il faudrait donc avoir accès à $6N \approx 10^{24}$ variables. On va donc seulement s'intéresser au comportement moyen des particules d'où l'approche statistique.

Expérience**Détente d'un gaz sans interactions -**

Ces vidéos nous montre la détente normalement irréversible d'un gaz de particules sans interactions mais ici les conditions initiales ont été juste bien choisies pour avoir des comportements particuliers.

1 Description macroscopique**1.1 La fonction d'état Entropie**

Le postulat fondamental de la thermodynamique macroscopique nous dit qu'il existe une fonction d'état S appelée entropie des variables extensives U l'énergie interne du système, V son volume et N son nombre de particules. Cette fonction d'état possède les propriétés suivantes :

1. Si l'on connaît l'entropie d'un système en fonction de l'ensemble des variables, on connaît toutes les propriétés macroscopiques du système lorsqu'il est en équilibre thermodynamique.
2. Un système isolé auquel on a relâché une contrainte évolue vers un nouvel état d'équilibre correspondant au maximum de S compatible avec les contraintes restantes.
3.
 - S est toujours positive
 - S est une fonction croissante de U
 - Lorsque U tend vers sa borne inférieure, on a $S \rightarrow 0$ et $\frac{\partial S}{\partial U} \rightarrow +\infty$ ($\Leftrightarrow T \rightarrow 0$)
4. S est additive, $S = S_1 + S_2$
5. S est extensive, $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$
6. S est une fonction concave, en particulier pour U , on a $\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,N} \leq 0$

On remarque alors que ce postulat n'était pas un postulat dans le cadre de la thermodynamique statistique car toutes ces propriétés découlent de la définition statistique de S et des propriétés naturelles de Ω .

Remarque

On peut rajouter un exemple mettant en oeuvre la concavité de l'entropie.

De cette définition de $S(U, V, N)$, on peut définir les variables intensives conjuguées à U , V et N , à savoir :

Définition

Variable intensives conjuguées :

- **Température**

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \quad (1)$$

L'entropie étant une fonction croissante de U alors T est toujours positive.

- **Pression**

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \quad (2)$$

- **Potentiel chimique**

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} \quad (3)$$

Exemple

Températures égales à l'équilibre :

On considère deux systèmes isolés mis en contact par une paroi diatherme. A l'état initial Σ_1 est dans l'état (U_1^0, V_1, N_1) et Σ_2 est dans l'état (U_2^0, V_2, N_2) .

Le système $\{\Sigma_1 + \Sigma_2\}$ étant isolé, l'énergie interne totale est constante :

$$U = U_1 + U_2 = \text{cste} = U_1^0 + U_2^0 \equiv U^0 \quad (4)$$

D'après le postulat, l'entropie du système $S = S_1(U_1^0, V_1, N_1) + S_2(U_2^0, V_2, N_2)$ va atteindre un nouveau maximum U_1^{eq} compatible avec les contraintes. On note alors :

$$S(U_1) = S_1(U_1) + S_2(U^0 - U_1) \quad (5)$$

On a alors U_1^{eq} tel que :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U_1} \right|_{U_1^{\text{eq}}} = 0 \quad (6)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1}(U_1^{\text{eq}}) + \frac{\partial S_2}{\partial U_1}(U^0 - U_1^{\text{eq}}) = 0 \quad (7)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_1(U_1^{\text{eq}})} - \frac{1}{T_2(U^0 - U_1^{\text{eq}})} = 0 \quad (8)$$

$$\Rightarrow T_1(U_1^{\text{eq}}) = T_2(U_2^{\text{eq}} = U^0 - U_1^{\text{eq}}) \quad (9)$$

Enfin, comme S est une fonction d'état, sa différentielle s'écrit :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} dN \quad (10)$$

On en déduit alors, avec les définitions de T , p et μ , la première identité thermodynamique :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (11)$$

On a, de plus, l'équation d'Euler démontrée à partir de l'extensivité de S :

$$S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T} V - \frac{\mu}{T} N \quad (12)$$

Enfin, on en déduit la relation de Gibbs-Duhem :

$$0 = U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (13)$$

☕ Exemple

Entropie du gaz parfait :

On connaît déjà deux équations d'états du gaz parfait, à savoir :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{3 N k_B}{2 U} \quad (14)$$

$$p V = N k_B T \quad \Leftrightarrow \quad \frac{p}{T} = \frac{N k_B}{V} \quad (15)$$

Grâce à la relation de Gibbs-Duhem, on peut alors calculer la troisième équation d'état mais connue à des coefficients près :

$$-\frac{\mu}{T} = k_B \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right)^{\frac{5}{2}} \right] + \kappa \quad (16)$$

Enfin, par la relation d'Euler, on en déduit l'expression de l'entropie du gaz parfait connue aussi à des coefficients près :

$$S(U, V, N) = N k_B \left(\ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right)^{\frac{5}{2}} \right] + \frac{5}{2} + \kappa' \right) \quad (17)$$

1.2 Second principe de la thermodynamique

On peut enfin énoncer le second principe de la thermodynamique qui peut prendre plusieurs formes :

1. Énoncé de Clausius :

Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude.

2. Bilan entropique :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad (18)$$

$$\text{Loi du type : " variation = échange + création " } \quad (19)$$

On a tout le temps $\delta S_c \geq 0$. Et dans le cas d'un contact avec un thermostat à la température T_0 (transformation monotherme) ou pour une évolution quasi-statique, on a $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_0}$ avec δQ la variation d'énergie thermique.

3. Inégalité de Carnot-Clausius :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} \geq \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad (20)$$

1.3 Irréversibilité et retour à l'état initial du gaz parfait

Tout d'abord, on calcule la variation d'entropie lorsqu'un gaz parfait passe d'un état initial (U_i, V_i, N^0) à un état final (U_f, V_f, N^0) . D'après l'expression de l'entropie macroscopique du gaz parfait et comme on a $U = \frac{3}{2} N^0 k_B T$, on alors :

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S(U_f, V_f, N^0) - S(U_i, V_i, N^0) \quad (21)$$

$$= N^0 k_B \ln \left[\left(\frac{U_f}{U_i} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \left(\frac{N^0}{N^0} \right)^{\frac{5}{2}} \right] \quad (22)$$

$$= n^0 R \ln \left[\left(\frac{U_f}{U_i} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right] \quad (23)$$

$$= \frac{3}{2} n^0 R \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + n^0 R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (24)$$

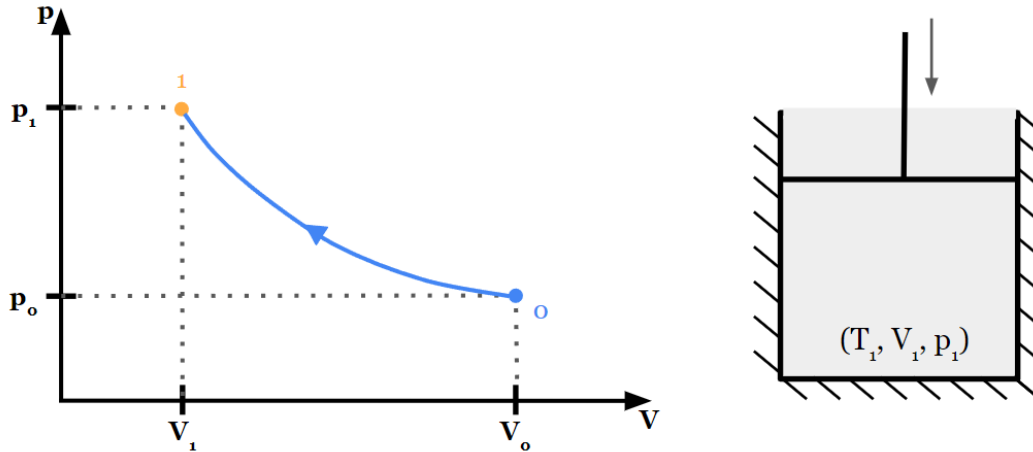
avec $n^0 = \frac{N^0}{N_A}$, quantité de matière et $R = k_B N_A = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, constante des gaz parfaits.

On en déduit la variation d'entropie molaire :

$$\Delta s_{i \rightarrow f} = \frac{\Delta S_{i \rightarrow f}}{n^0} = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) + R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (25)$$

On considère maintenant la transformation suivante dans une enceinte adiabatique. On comprime le gaz grâce à un piston (on peut mettre un poids par exemple).

$$\text{Etat 0 } (p_0 = 1 \text{ bar}, T_0 = 300 \text{ K}, V_0) \longrightarrow \text{Etat 1 } (p_1 = 2 p_0, T_1, V_1) \quad (26)$$



L'application du premier principe à ce système donne :

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = W \quad (27)$$

$$\text{d'une part } \Delta U_{0 \rightarrow 1} = U_1 - U_0 = \frac{3}{2} n^0 R (T_1 - T_0) \quad (28)$$

$$\text{d'autre part } W = -p_{\text{ext}} (V_1 - V_0) = -p_1 V_1 + 2 p_0 V_0 = n^0 R (-T_1 + 2 T_0) \quad (29)$$

$$\text{d'où } T_1 = \frac{7}{5} T_0 \quad (30)$$

Par la loi des gaz parfait, on a :

$$V_0 = n^0 R \frac{T_0}{p_0} \quad (31)$$

$$V_1 = n^0 R \frac{T_1}{p_1} = n^0 R \frac{7}{10} \frac{T_0}{p_0} = \frac{7}{10} V_0 \quad (32)$$

En conclusion, on a :

$$\begin{cases} T_1 = \frac{7}{5} T_0 \\ p_1 = 2 p_0 \\ V_1 = \frac{7}{10} V_0 \end{cases} \quad (33)$$

On en déduit la variation d'entropie molaire de cette transformation $0 \rightarrow 1$:

$$\Delta s_{0 \rightarrow 1} = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \quad (34)$$

$$= \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{7}{5} \right) + R \ln \left(\frac{7}{10} \right) \quad (35)$$

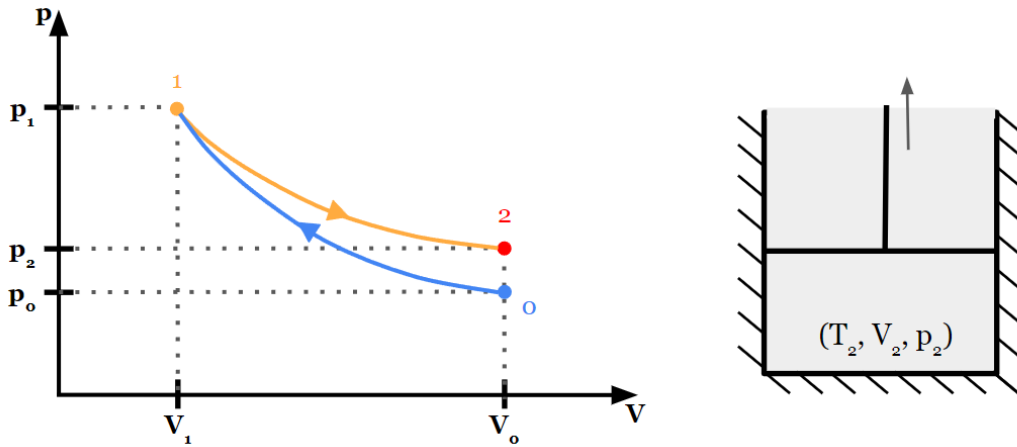
$$= 1.23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (36)$$

On a aussi facilement avec le second principe, l'entropie créée au cours de cette transformation :

$$s_{c,0 \rightarrow 1} = \Delta s_{0 \rightarrow 1} = 1.23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (37)$$

On veut maintenant faire revenir notre système à l'état 0 pour cela on fait subir la transformation suivante de façon réversible. On déplace le piston suffisamment lentement puis on le bloque. Il évolue donc, ici, de manière isentropique (adiabatique + réversible).

$$\text{Etat 1 } (p_1 = 2 p_0, T_1, V_1) \longrightarrow \text{Etat 2 } (p_2, T_2, V_2 = V_0) \tag{38}$$



L'évolution étant isentropique, on a alors :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = 0 = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \tag{39}$$

$$\text{d'où } T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{3}} = T_1 \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \tag{40}$$

$$= \frac{7}{5} \left(\frac{7}{10} \right)^{\frac{2}{3}} T_0 \tag{41}$$

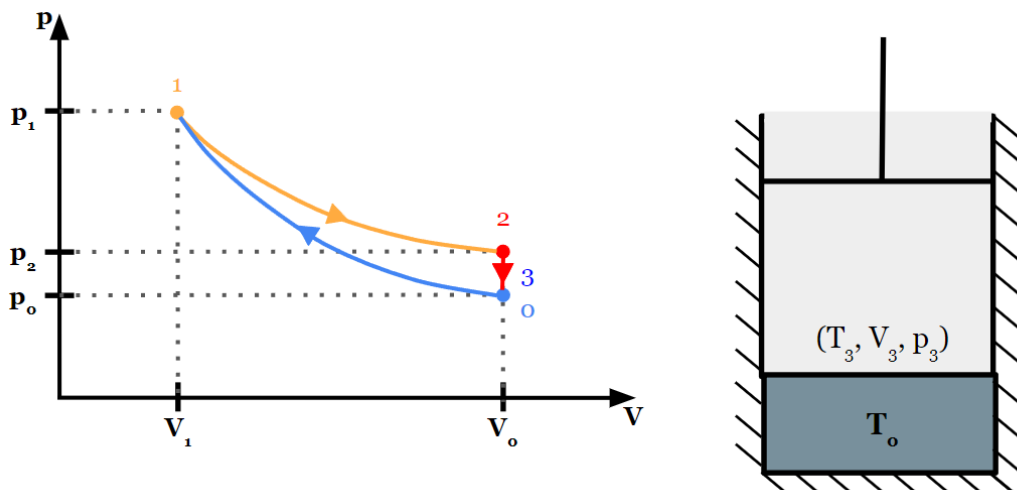
$$\text{on a aussi } p_2 = n^0 R \frac{T_2}{V_2} = n^0 R \frac{7}{5} \left(\frac{7}{10} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{T_0}{V_0} = \frac{7}{5} \left(\frac{7}{10} \right)^{\frac{2}{3}} p_0 \tag{42}$$

En conclusion, on a :

$$\begin{cases} T_2 &= \frac{7}{5} \left(\frac{7}{10} \right)^{\frac{2}{3}} T_0 \\ p_2 &= \frac{7}{5} \left(\frac{7}{10} \right)^{\frac{2}{3}} p_0 \\ V_2 &= V_0 \end{cases} \tag{43}$$

Puis on le met en contact avec un thermostat pour réaliser la transformation suivante. Il évolue de manière isochore jusqu'à un état 3 similaire à l'état 0.

$$\text{Etat 2 } (p_2, T_2, V_2 = V_0) \longrightarrow \text{Etat 3 } (p_3, T_3 = T_0, V_3 = V_0) \tag{44}$$



On obtient alors facilement :

$$p_3 = n^0 R \frac{T_3}{V_3} = n^0 R \frac{T_0}{V_0} = p_0 \quad (45)$$

En conclusion, on a :

$$\begin{cases} T_3 = T_0 \\ p_3 = p_0 \\ V_3 = V_0 \end{cases} \quad (46)$$

L'état final 3 est donc bien confondu avec l'état initial 0. On a alors immédiatement que $\Delta s_{1 \rightarrow 3} = -\Delta s_{0 \rightarrow 1}$ et on a d'autre part que $\Delta s_{1 \rightarrow 3} = \Delta s_{1 \rightarrow 2} + \Delta s_{2 \rightarrow 3} = \Delta s_{2 \rightarrow 3}$ d'où :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 3} = \Delta s_{2 \rightarrow 3} = -\Delta s_{0 \rightarrow 1} = -1.23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (47)$$

On peut aussi vérifier l'expression de $\Delta s_{2 \rightarrow 3}$ avec la formule de l'entropie :

$$\Delta s_{2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right) + R \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right) \quad (48)$$

$$= \frac{3}{2} R \ln \left[\frac{5}{7} \left(\frac{10}{7} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (49)$$

$$= -\frac{3}{2} R \ln \left(\frac{7}{5} \right) - R \ln \left(\frac{7}{10} \right) \quad (50)$$

$$= -\Delta s_{0 \rightarrow 1} \quad (51)$$

De plus, on peut calculer l'entropie créée lors de la transformation $2 \rightarrow 3$:

$$\text{Par le second principe, } \Delta s_{2 \rightarrow 3} = s_{e,2 \rightarrow 3} + s_{c,2 \rightarrow 3} \quad (52)$$

$$\text{or, } s_{e,2 \rightarrow 3} = \frac{1}{n^0} \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_0} \quad (53)$$

$$\text{Par le premier principe, } Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} n^0 R (T_3 - T_2) \quad (54)$$

$$\text{d'où, } s_{e,2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} R \left[1 - \frac{7}{5} \left(\frac{7}{10} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (55)$$

$$s_{e,2 \rightarrow 3} = -1.29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (56)$$

$$\text{enfin, } s_{c,2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} R \ln \left[\frac{5}{7} \left(\frac{10}{7} \right)^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{3}{2} R \left[1 - \frac{7}{5} \left(\frac{7}{10} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (57)$$

$$s_{c,2 \rightarrow 3} = 0.06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (58)$$

On peut tracer le diagramme pV de ce cycle.

On a donc montré que pour l'évolution $0 \rightarrow 1$, il est possible de revenir à l'état initial 0. Le prix à payer est de réaliser une détente réversible lors de la transformation $1 \rightarrow 2$, puis la mise en contact avec un thermostat pour la transformation $2 \rightarrow 3$ qui est irréversible. Le retour à l'état initial est donc ici irréversible, l'entropie créée au cours de la transformation $1 \rightarrow 3$ vaut $s_{c,2 \rightarrow 3}$ est bien strictement positive.

Transition

On a vu qu'une approche macroscopique nous permet de retrouver des lois connues en supposant beaucoup de postulats. Au contraire, on va voir que l'on peut retrouver ces mêmes lois mais avec seulement quelques postulats par une approche statistique.

2 Entropie statistique

2.1 Micro-états et macro-états

Définition

Micro-états :

État du système caractérisé par la donnée de tous les degrés de liberté du système

Cela revient à considérer un micro-état comme un état du système où l'on connaît toutes les positions \mathbf{q}_i et toutes les impulsions \mathbf{p}_i de toutes les particules qui le compose.

Définition

Macro-états :

État du système caractérisé par uniquement la donnée des variables macroscopiques comme la température T ou l'énergie totale U du système.

On va considérer les variables macroscopiques suivantes :

- l'énergie totale U
- le volume V
- le nombre de particules N

2.2 Postulat fondamental

On considère un système isolé, c'est-à-dire que son énergie totale U est constante. U est connu à l'incertitude **arbitraire** δU près (avec $\delta U \ll U$). De plus, on le considère à l'équilibre, on est donc dans la situation dite *microcanonique*, et ainsi différente de la situation *canonique* où le système n'est plus isolé et où la température est fixée.

Important

Postulat fondamental :

Tous les micro-états accessibles d'un système isolé sont équiprobables.

Il existe un grand nombre de micro-états *accessibles* vérifiant les contraintes imposés par l'extérieur, on note alors Ω ce nombre.

Définition

Nombre de micro-états :

Le nombre de micro-états d'un système isolé de N particules d'énergie U et de volume V s'écrit

$$\Omega = \Omega(U, V, N) \quad (59)$$

Dans le cas de particules indiscernables à 3D, on peut calculer Ω . C'est le nombre de micro-états accessibles d'énergie comprise entre U et $U + \delta U$.

$$\Omega(U, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{U \leq \mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \leq U + \delta U} \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i \quad (60)$$

avec $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$, constante de Planck qui correspond à un volume élémentaire de l'espace des phases (pour une particule en 1D) choisi **arbitrairement** mais en cohérence avec la mécanique quantique.

La probabilité \mathcal{P}_l de ce trouver dans un micro-état l particulier défini par (U_l, V_l, N_l) vaut alors :

$$\mathcal{P}_l = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(U, V, N)} & \text{si } U_l = U, V_l = V, N_l = N \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (61)$$

Si l'on considère E l'ensemble des micro-états accessibles et e un macro-état particulier correspondant à un sous-ensemble de E . Alors par ce postulat, la probabilité \mathcal{P}_e de ce trouver dans e vaut

$$\mathcal{P}_e = \frac{\Omega(e)}{\Omega(E)} \quad (62)$$

2.3 Définition de l'entropie statistique

L'entropie statistique S (ou entropie de Shannon) caractérisant le manque d'information d'une distribution de probabilité $\{\mathcal{P}_i\}$ telle que $\sum_i \mathcal{P}_i = 1$ s'écrit sous la forme :

$$S(\{\mathcal{P}_i\}) = -\kappa \sum_i \mathcal{P}_i \ln(\mathcal{P}_i) \quad (63)$$

Les \mathcal{P}_i étant la probabilité d'un micro-état, par application du postulat fondamental ($\mathcal{P}_i = \frac{1}{\Omega}$), on a alors avec $\kappa \equiv k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ l'expression de l'entropie microcanonique :

Important

Entropie microcanonique :

$$S(U, V, N) = k_B \ln(\Omega(U, V, N)) \quad (64)$$

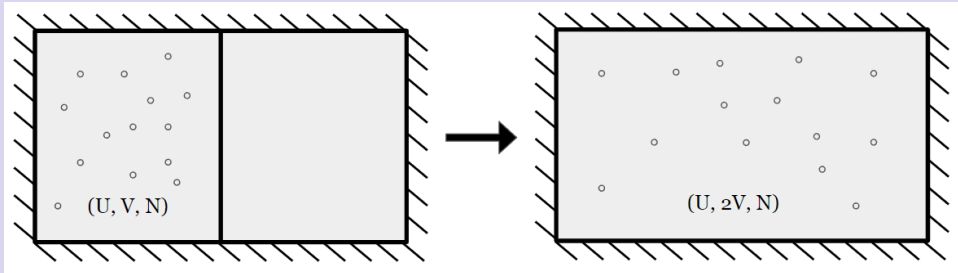
De cette définition, on obtient alors naturellement des propriétés importantes de cette fonction entropie :

- Lorsqu'un système isolé subit une transformation irréversible son entropie augmente.

☕ Exemple

Détente de Joule :

On considère un gaz isolé de N particules à l'équilibre macroscopique, son énergie est U qui doit donc rester constante et il est contenu dans une enceinte de volume V . On retire la cloison en la faisant glisser parallèlement à elle-même suffisamment lentement ^a. Ceci met alors en jeu un travail négligeable et le gaz va alors occuper tout le volume disponible $2V$ pour atteindre un nouvel état d'équilibre.



D'après le postulat fondamental, le nouvel état d'équilibre correspond à une équiprobabilité de tous les nouveaux micro-états accessibles qui comprend évidemment les micro-états accessibles dans la situation initiale. Le nombre de micro-états accessibles a donc augmenté car l'augmentation du volume a offert de nouvelles possibilités.

$$\Omega(U, 2V, N) > \Omega(U, V, N) \tag{65}$$

Ainsi, l'évolution spontanée irréversible ^b du gaz isolé s'accompagne d'une augmentation de son entropie :

$$\Delta S = S(U, 2V, N) - S(U, V, N) > 0 \tag{66}$$

^a. pour ne pas prendre en compte les forces de viscosité

^b. le nouveau nombre d'états accessibles est bien supérieure au nombre d'états accessibles initialement

- Lorsque le maximum de S est atteint, le système est à l'équilibre.
- On a aussi l'additivité de l'entropie pour deux systèmes 1 et 2 faiblement couplés (*i.e.* $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{12}$ avec le terme de couplage tel que $\mathcal{H}_{12} \ll \mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$). En effet, le nombre de micro-états du système $\{1 + 2\}$ vaut $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ d'où $S = S_1 + S_2$.

Définition

Température et pression microcanonique :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} \tag{67}$$

L'entropie statistique étant une fonction croissante de U (le nombre d'états accessibles augmentent avec U) alors T est toujours positive.

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} \tag{68}$$

Ces grandeurs sont des grandeurs statistiques donc valables seulement pour des systèmes macroscopiques.

On peut aussi définir le potentiel chimique :

$$\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} \quad (69)$$

2.4 Application au gaz parfait

On considère un gaz classique et parfait (sans interactions) constitué de N particules libres indiscernables se déplaçant dans l'espace à trois dimensions. Celui-ci est contenu dans une enceinte de volume V et possède l'énergie totale U constante connue à δU près. L'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (70)$$

On définit, de plus, la densité d'états Φ d'énergie inférieure à U facilement calculable dans certains cas simples :

Définition

Densité d'états d'énergie inférieure à U :

$$\Phi(U, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \leq U} \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i \quad (71)$$

ainsi, on obtient la relation suivante

$$\Omega(U, V, N) = \Phi(U + \delta U, V, N) - \Phi(U, V, N) \approx \left. \frac{\partial \Phi}{\partial U} \right|_{V,N} \delta U \quad (72)$$

On peut alors calculer facilement la densité d'états Φ en remarquant que la condition $\mathcal{H}(\mathbf{p}_i) \leq U$ définit le volume d'une sphère en $3N$ dimensions de rayon $p = \sqrt{2mU}$:

$$\Phi(U, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}_i) \leq U} \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{p}_i \quad (73)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \text{Vol}_{3N} (p = \sqrt{2mU}) \quad (74)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi mU)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \quad (75)$$

On peut alors en déduire le nombre de micro-états Ω :

$$\Omega(U, V, N) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial U} \right|_{V,N} \delta U = \Phi(U, V, N) \frac{3N}{2} \frac{\delta U}{U} \quad (76)$$

Ainsi, on en déduit l'expression de l'entropie :

$$S(U, V, N) = k_B \ln(\Phi(U, V, N)) + k_B \ln\left(\frac{3N}{2} \frac{\delta U}{U}\right) \quad (77)$$

On se place maintenant dans la limite $N \gg 1$. On constate aussi que le deuxième terme dans l'expression précédente n'est pas extensif. De plus, dans cette limite, $\ln(\Phi)$ va augmenter de l'ordre de N , ce terme en δU est donc négligeable, comme attendu le résultat ne dépendra donc pas de cette incertitude δU .

$$S(U, V, N) \approx k_B \ln(\Phi(U, V, N)) \quad (78)$$

or, on peut utiliser la formule de Stirling pour $N!$ et $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)$ d'où :

$$\ln(\Phi(U, V, N)) \approx N \ln V + \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{2\pi m U}{h^2}\right) - N \ln N + N - \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{3N}{2} \quad (79)$$

$$\approx N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N}\right) + \frac{5}{2} \right] \quad (80)$$

On en déduit alors l'expression de l'entropie microcanonique du gaz parfait.

Important

Formule de Sackur-Tetrode :

L'entropie d'un gaz parfait classique contenant N particules indiscernables dans un volume V et d'énergie totale U vaut :

$$S(U, V, N) = N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N}\right) + \frac{5}{2} \right]^a \quad (81)$$

$$S(U, V, N) = N k_B \left[\ln\left(\frac{V}{N^{\frac{5}{2}}}\left(\frac{4\pi m U}{3h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{5}{2} \right] \quad (82)$$

$$S(U, V, N) = N k_B \left[\ln\left(\frac{V}{N \Lambda^3}\right) + \frac{5}{2} \right]^b \quad \text{avec} \quad \Lambda = \sqrt{\frac{3h^2 N}{4\pi m U}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (83)$$

On voit alors immédiatement que S est bien extensive.

a. version facile à dériver

b. version compacte et sans unités dans le ln

On peut alors en déduire la température et la pression de ce gaz parfait :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{U} \quad (84)$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} = \frac{N k_B}{V} \quad (85)$$

Ces expressions peuvent être mises sous la forme de formules bien connues :

- énergie interne du gaz parfait

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad (86)$$

- loi des gaz parfaits

$$p V = n R T \quad (87)$$

Remarque

Discussion classique/quantique :

Le gaz parfait tel que l'on a étudié est supposé classique, c'est-à-dire que la vitesse moyenne \bar{v} et la distance moyenne \bar{d} (libre parcours moyen) entre particules vérifient :

$$m\bar{v}\bar{d} \gg \hbar \quad (88)$$

Cette condition peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\bar{d} \gg \Lambda \quad \text{avec} \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (89)$$

Dans le cas de l'air $m = 29/\mathcal{N}_A$ g supposé comme à gaz parfait à pression atmosphérique $p = 1$ bar et température ambiante $T = 298$ K, on a :

$$\bar{d} = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{k_B T}{p}\right)^{\frac{1}{3}} = 35 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \Lambda = 0.2 \text{ \AA} \quad (90)$$

Remarque

On peut discuter aussi du facteur d'indiscernabilité $1/N!$ ajouté lors de la définition de Ω et qui permet de résoudre le paradoxe de Gibbs. L'entropie de mélange et le paradoxe de Gibbs sont bien expliqués dans le *Diu* de Thermo Stat.

Conclusion

On a pu voir dans cette leçon que l'entropie est la bonne fonction d'état pour décrire des systèmes thermodynamiques macroscopiques. Comme, elle est définie à partir de grandeurs extensives naturelles du système, on peut aussi définir des variables intensives accessibles expérimentalement comme la température. L'application de cette fonction au gaz parfait nous permet de retrouver les deux équations d'états bien connues (loi des gaz parfait et énergie interne). L'apport de la thermodynamique classique permet alors de calculer les constantes de la fonction entropie du gaz parfait.

Compléments

Questions

- **Tu as parlé assez rapidement qu'on a pas de réversibilité pour les micro états dans la simulation, qu'est ce que tu veux dire par là ?** Le nombre de micro-états augmentent drastiquement avec l'ouverture du second récipient, la probabilité de revenir dans un micro-état initial étant alors quasi-nulle.
- **Tu as mis dans tes prérequis le second principe de la thermodynamique. Pourquoi ?** Les élèves ont déjà vu ça dans les années précédentes. **Quelle définition de l'entropie ils auraient vue les années avant ?** Il existe une entropie créée et une entropie échangée. (sous la forme d'un bilan d'entropie)
- **Quelle aurait été la forme du second principe en licence ?** Définition posée comme postulat de l'entropie macroscopique comme faite dans la leçon à partir de laquelle on retrouve toutes les propriétés thermodynamiques d'un système.
- **Est-ce que le II ne serait pas déjà contenu dans tes prérequis ?**

Le second principe était, avant réédition du rapport, dans les prérequis, après discussion avec les correcteurs le second principe ne correspond pas seulement à l'expression $\Delta S = S_e + S_c$ mais aussi à l'introduction de la définition macroscopique de S que j'ai effectivement faite lors de la leçon. De plus, j'avais lors du passage fait la partie statistique en I. puis la partie macro en II. Il est, en effet, plus cohérent si on introduit tout le second principe de placer la partie macro en I.

- **Est-ce que S est une grandeur conservative ? Est-ce que tu peut écrire un bilan d'entropie ?** Un bilan d'entropie correspond au second principe. *Réponse attendue en supplément :* Un bilan d'entropie se met sous la forme de l'équation bilan suivante :

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \sigma_s$$

avec s l'entropie volumique du système, \mathbf{j}_s le flux d'entropie défini comme étant le flux de chaleur divisé par la température et σ_s le terme de création d'entropie associé aux sources d'irréversibilité du système.

- **Définition d'un macro-état. Est-ce que tu peux définir ce qu'est une variable macroscopique ?** Un macro-état est état défini par toutes les variables macroscopiques du système (température, ...). Une variable macroscopique est une variable moyennée qui décrit de manière "pertinente" notre système.
- **Qu'entends-tu par états accessibles ?** Ce sont les micro-états qui respectent toutes les conditions U, V, N macroscopiques.
- **Qu'est ce qui se passe si à un moment donné on a des particules discernables ?** On doit enlever le $N!$ alors l'entropie ne peut plus avoir les mêmes propriétés. **Que vaut la variation d'entropie dans les deux cas suivants : deux gaz indiscernables et discernables ?** Il était attendu une discussion sur le paradoxe de Gibbs associé à l'entropie de mélange.
- **Tu as dit que δU est une incertitude expérimentale, c'est vrai ça ?** *Réponse donnée :* Ça prend en compte l'incertitude expérimentale mais aussi l'incertitude du à la statistique des états. *Bonne réponse :* C'est uniquement une incertitude arbitraire.
- **Est-ce que tu pourrais donner une interprétation de l'entropie ?** *Réponses données :* quelque chose qui caractérise le désordre mais aussi qui caractérise le manque d'information qu'on a sur le système. *Réponse attendue :* ne surtout pas parler de désordre mais seulement du manque d'information. **Est-ce que désordre et manque d'information c'est pareil ? Ici tu nous suggères que c'est la même chose. Est-ce que l'entropie est une marque de désordre ?** Non
- **Est-ce qu'il existe des phases ordonnées qui sont plus entropiques que désordonnées ?** *Réponse attendue :* Il y a la phase cristalline dans un système de sphères dures et la phase nématique dans les cristaux liquides. De façon plus précise encore, la transition de phase solide-liquide se produit dans les sphères dures au-delà d'une certaine densité car l'entropie de la phase cristalline est plus grande que celle du liquide. De la même manière, la transition nématique-isotrope dans les cristaux liquides se produit quand l'entropie de la phase nématique devient supérieure à celle de la phase isotrope.
- **Additivité pour l'entropie c'est vrai ?** Oui, pour des systèmes faiblement couplés pour lesquelles l'hamiltonien total du système est seulement la somme des hamiltoniens des deux systèmes indépendants.
- **Tu as dit que $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_1 \Omega_2$ et du coup l'entropie est additive. Est-ce que c'est vrai ça ? Comment est ce qu'on arrive finalement à $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_1 \Omega_2$?** L'addition d'un nouveau sous-système 2 à un système 1 lui donne accès pour chacun de ses Ω_1 micro-états à Ω_2 nouveaux états d'où $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_1 \Omega_2$. *Réponse attendue :* En fait, on a

$$\Omega_{\text{tot}} = \int_0^E \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) dE_1$$

mais en pratique, cela revient bien au produit si les systèmes sont séparément isolés ou alors si on se place à la limite thermodynamique car l'intégrale est alors dominée par la valeur moyenne de l'énergie du sous-système 1.

- **Tu nous as dit S est extensive. Comment on peut le démontrer avec la définition $S = k_B \ln(\Omega)$?** C'est démontrable seulement dans des cas très particuliers. *Précision* : Il faut savoir comment s'exprime Ω en fonction du nombre de constituants dans le système.
- **Dans le cycle calculé, tu trouves une entropie créée qui a une certaine valeur, c'est quoi l'objectif? Pourquoi est ce que tu ne parles pas d'entropie créée pour les autres parties du cycle?** Cela permet de montrer l'irréversibilité dans ce cas du retour à l'état initial d'un gaz parfait.
- **C'est quoi la différence entre une fonction d'état et une variable d'état ?** Fonction d'état : fonction des variables d'états. Variables d'états : variables qui déterminent l'état macroscopique d'un système.
- **Autres questions qui auraient pû être abordées par le jury :**
 - Qu'est-ce qu'un démon de Maxwell? Comment résoudre le paradoxe?
 - Est-ce que le mouvement brownien viole le second principe de la thermodynamique car il y a une agitation thermique perpétuelle avec une seule source de chaleur?
 - Quelles sont les sources d'irréversibilité dans un système et comment les modéliser (inhomogénéités spatiales et réactions chimiques)?

Commentaires

- Concernant la définition de l'entropie statistique ($-\kappa \sum_i \mathcal{P}_i \ln(\mathcal{P}_i)$) : ça n'est pas la formule usuellement donnée dans les livres. C'est l'entropie de Shannon que tu as donné. Historiquement, $S = k_B \ln(\Omega)$, on arrive, en effet, à retrouver un lien entre les deux, mais ça n'est pas Shannon qui vient justifier Boltzmann.
- Dans ton application sur le gaz parfait, tu t'es lancé dans une explication nous disant qu'on pouvait supprimer le terme en $\ln(\delta U)$ en disant qu'on aime pas trop ça, parce que c'est intensif. Quelle serait la manière vraiment propre de montrer qu'on peut virer ce terme? C'est très différent de dire que si N est grand, ce terme peut être négligeable, et de dire qu'on aime pas ce terme et qu'on a envie qu'il soit négligeable.
- Comme les questions on pu le laisser transparent : pas sûr que le titre soit en adéquation avec les prérequis. Mettre le second principe en prérequis, pourquoi parler du 2? Deux possibilités : soit on ne prend pas le second principe en prérequis et toute la première partie c'est le second principe. Soit on vire la deuxième partie (qui était sur l'entropie macro), et on remplace par autre chose : à savoir les transitions de phases. Par exemple : I. Description macro (2nd principe en prérequis) II. Discussion transitions de phase (Ça permettrait de parler de stabilité, concavité, etc...) et Détente de Joule Gay Lussac qui nous fait l'interprétation statistique et on sort la partie statistique.
- Mentionner la définition de la température dans cette leçon. L'entropie sert entre autre à définir la température.
- On n'a pas eu d'interprétation statistique de l'entropie : **ne pas dire que c'est le désordre**. L'entropie c'est une notion de quantification de probabilité d'un macro-état. Le bon contre-exemple est la transition de phase liquide - solide pour les sphères dures. Autre exemple = transition nématique - isotrope. C'est une mesure du manque d'information sur le système : à quel point le système est contraint (beaucoup pour une petite entropie)
- Ça n'était pas toujours clair ce qui était du domaine du prérequis de ce qui était du domaine du cours. Il y a un besoin de clarification.

- Les hypothèses pour écrire une relation donnée ne sont pas toujours bien explicitées. Par exemple, l'expression donnée de l'entropie échangée n'est valable qu'au contact d'un thermostat (transformation monotherme), ou pour une évolution quasi-statique.
- Niveau présentation : agréable à entendre, les calculs sont bons. Détails : tu es passé de S à s mais tu ne l'as pas défini. Il aurait fallu l'écrire. Ça manquait peut être de mieux nous emmener.
- Attention, il n'y a pas de conservation de l'entropie car elle est constamment créée. On peut seulement faire des bilans d'entropie.
- Attention à bien faire la distinction entre macro-état / micro-état.
- L'énoncé du second principe est donné en postulant l'existence d'une fonction d'état entropie qui vérifie les propriétés d'additivité, extensivité, ... et pour laquelle on a l'inégalité de Carnot
- A partir du moment où tu obtiens la première identité thermo, tu sais que tu vas obtenir les autres, donc ça doit pouvoir permettre de faire l'économie de certains calculs.
- L'irréversibilité c'est un concept qui est macroscopique. Si je prends un concept macro, les probas font que c'est irréversible, alors que tout micro-état est possible et que les lois qui régissent le gaz au niveau micro sont réversibles.
- Tu n'écris pas forcément les variables fixées quand tu dérives. Il faut faire attention à ça. Il faut garder cette rigueur du début à la fin.
- Tu as souvent dit « ah oui mince je l'ai pas précisé » : si tu oublies de préciser un détail technique, le jury va savoir ce dont tu parles et il va t'attaquer dessus. **Interdit** de dire « j'ai peur de dire une bêtise »