

LP2020 – ENTROPIE STATISTIQUE

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : L2

Bibliographie

- ✦ *Électromagnétisme, fondements et applications*, **Perez**
- ✦ *Optique, une approche expérimentale et pratique*,
Houard

Prérequis

- Changement de référentiel et formules de composition des vitesses/accélérations

Table des matières

1	Description probabiliste et entropie statistique	2
1.1	Principe d'ergodicité	2
1.2	Dénombrement : exemple du cristal paramagnétique	3
1.3	Entropie statistique	3
1.4	Systèmes isolés et postulat fondamental	5
2	Retour à la thermodynamique	5
2.1	Notion d'irréversibilité	5
2.2	Notions de température et de pression	7
2.3	Retour sur le cristal paramagnétique	7
3	Conclusion	7
4	Prise de note sur le passage de Julie du 10/05	7
5	Questions	8
6	Questions	9

Remarques sur les leçons précédentes

Bon basiquement on va s'appuyer sur le plan de Nicolas et de sa correction. Commentaire de Salambo : il faut parler d'ergodicité et de limite thermodynamique. En gros l'intro de Nicolas doit être plus développée (en mode cours de magro) ce qui coupe donc je pense sa fin sur les paradoxes (pas plus mal à mon goût). J'avoue que je ne comprends pas trop l'intérêt du GP... Bon je propose un truc mais n'hésite pas à critiquer, j'ai pas trop de ref autres ici (le dglr fait que des trucs nrv dès le premier chapitre). Salambo veut qu'on parle de limite thermo mais pour moi on en parle dans l'intro déjà.

Introduction

Même intro que Nicolas en gros pour dire que bah faut moyenner.

1 Description probabiliste et entropie statistique

1.1 Principe d'ergodicité

https://femto-physique.fr/physique_statistique/fondements.php

La thermodynamique classique consiste à décrire un système macroscopique avec un nombre réduit de paramètres (T, V, P, \dots) appelés paramètres d'état qui définissent un **macro-état**. Cependant un macroétat n'est jamais fixé avec une précision infinie : Par exemple, un gaz confiné dans une boîte rigide de volume V possède un volume disponible qui, en réalité, fluctue à l'échelle atomique entre V et $V + \delta V$. De la même manière, l'énergie de ce même gaz ne peut jamais être parfaitement fixé, car on ne peut s'affranchir des échanges microscopiques d'énergie. Notamment, il est impossible de supprimer l'interaction gravitationnelle qui existe entre les molécules du gaz et l'environnement extérieur que l'on ne contrôle pas. L'énergie va donc fluctuer de façon imprévisible entre E et $E + \delta E$. La donnée d'un macroétat, accessible par l'expérience correspond à la moyenne temporelle. Les fluctuations d'énergie δE , négligeables à l'échelle macroscopique ne le sont pas du tout à l'échelle microscopique si on les compare à la discontinuité entre des niveaux d'énergie atomique (de l'ordre d'1 eV).

microétat : État du système caractérisé à l'échelle microscopique par la donnée de tous les degrés de liberté du système. Ainsi, il existe de nombreux micro-états compatibles, dits micro-états accessibles, avec les contraintes macroscopiques. On conçoit alors que le système est le siège d'une dynamique très complexe et très rapide qui fait visiter au système, différents micro-états accessibles. Comment relier ces micro-états accessibles à la valeur moyenne temporelle d'un paramètre d'état ?

Il est impossible de calculer la valeur moyenne de l'énergie E à partir des moyennes temporelles des énergies de chaque particule :

Exemple 1cm³ d'air : Volume molaire 22,4 L donc 3.10^{19} molécules. L'état individuel d'une particule est la donnée de \vec{r}, \vec{p} et représente un point dans un espace en 6D appelé espace des phases. Un microétat est donc la donnée de 18.10^{19} DDL : il est impossible d'accéder à l'évolution temporelle, c'est à dire leur trajectoire dans l'espace des phases de l'état de toutes ces particules.

À la place, on va supposer que la probabilité P_ℓ d'observer le système dans un micro état l compatible avec les grandeurs macroscopiques pendant la durée ΔT_l au cours d'un intervalle de temps Δt

$$P_\ell = \lim_{\Delta T \rightarrow \infty} \frac{\Delta T_\ell}{\Delta T}$$

et la probabilité statistique P'_ℓ

$$P'_\ell = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}_\ell}{\mathcal{N}}$$

d'observer ce microétat parmi \mathcal{N} systèmes identiques à l'état macroscopique sont égales (en pratique on a accès qu'à un seul système macroscopique et on interprète cette probabilité comme la probabilité pour que le système étudié se trouve dans le microétat l). C'est l'hypothèse d'ergodicité : les moyennes temporelles et statistiques sont équivalentes.

L'objet de la physique statistique est précisément de donner la loi de probabilité P_ℓ sur l'espace des microétats en fonction des contraintes extérieures.

Ok mtn qu'on dit qu'on est ergodique on peut faire une approche probabiliste sur tout l'espace des phases, mais comment on s'y prend ?



1.2 Dénombrement : exemple du cristal paramagnétique

Considérons un exemple, le cristal paramagnétique : des atomes fixes sur un réseau cristallin. La grandeur macroscopique qui nous intéresse est l'aimantation M du cristal. Chaque atome possède un moment magnétique, un spin $1/2$ qui peut prendre deux valeurs $S_i = \pm \mu_B$ (**faire dessin au tableau**). Les spins sont indépendants des uns des autres. On voit qu'il existe beaucoup de microétats compatibles pour une aimantation M donnée, avec des nombres différents de répartitions entre up et down. Quelle valeur de M va-t-on mesurer à l'échelle macroscopique ?

Dans cet exemple, un microétat est la donnée du moment magnétique de chaque atome du cristal.

Exemple : dessin $N = 2^4$ microétats possibles 3 macroétats.

Si le cristal comporte N atome, il existe 2^N microétats possibles. Cependant il existe une différence entre les microétats du gaz dans l'exemple précédent et les microétats du cristal : dans le gaz, les particules peuvent échanger leur (r,p) sans qu'on puisse faire la différence entre les deux microétats engendrés. Ici, comme les atomes sont fixés sur un réseau, si on échange les spins de deux atomes les deux microétats ne sont pas équivalents. On dit que les particules sont discernables dans le cas du cristal, et indiscernables dans le cas du gaz.

On a $M = \mu_B(2N_+ - N_-)$. Le nombre de micro-états menant à une aimantation macroscopique M est donc le nombre de façon d'arranger N_+ spins up parmi nos N sites, et ce de façon discernable. On a donc $\binom{N}{N_+}$ micro-états. Dans le cas indiscernables, il aurait fallu enlever toutes les permutations possibles pour un N_+ donné. On pourrait facilement en déduire l'aimantation la plus probable....Si on avait les probabilités de chaque micro-états.



Le lien entre les microétats et la grandeur macroscopique réside donc dans la loi de probabilités des microétats. Quel est l'rapport avec l'entropie ?

1.3 Entropie statistique

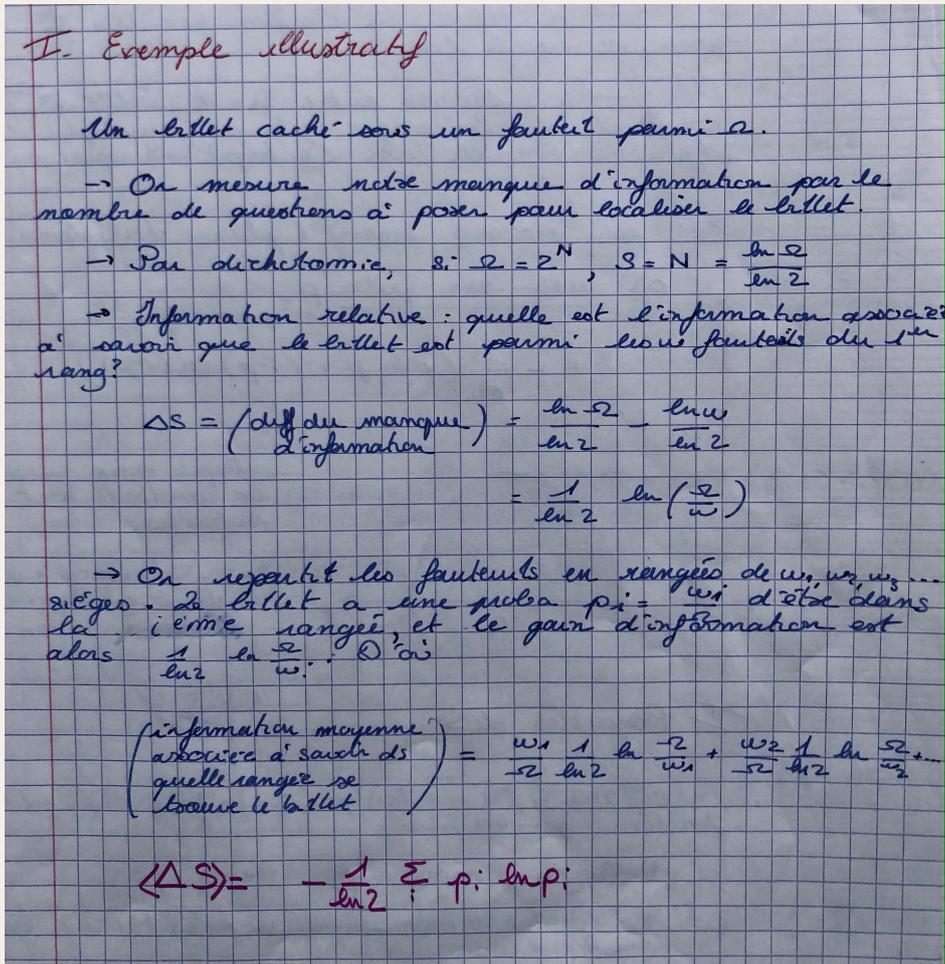
Le recours à une description probabiliste, justifié par le nombre incroyablement grand de particules, entraîne un manque d'information, que l'on souhaite quantifier.



Exemple du billet dans l'amphi

↗ D vid Rodney





Soit une expérience avec ω résultats possibles de probabilités P_i .

Définition de l'entropie statistique Le manque d'information moyen associé à cette expérience est quantifié par l'entropie statistique définie par :

$$S = -\lambda \sum_i P_i \ln P_i$$

La constante définie positive dépend du domaine d'application (théorie de l'information ou thermodynamique statistique). Vérifions que cette définition possède toutes les propriétés que l'on est en droit d'attendre d'une mesure du manque d'information :

- **Signe et minimum** : $S > 0$, et le minimum est atteint si un événement est certain
- **Symétrie** : $S(P_1, P_2, \dots, P_M) = S(P_2, P_1, \dots, P_M)$
- **Événement impossible** : Avec la convention $0 \ln 0 = 0$, l'ajout d'un événement de probabilité nulle ne change pas S : $S(P_1, P_2, \dots, P_M, 0) = S(P_2, P_1, \dots, P_M)$
- **Additivité** : Le manque d'information sur le système double est le double du manque d'information sur un système simple.
- **Maximum** : S est maximale si tous les résultats sont équiprobables, c'est à dire $S(P_1, P_2, \dots, P_N) \leq S(1/N, \dots, 1/N)$

Démonstration par la méthode des multiplicateurs de Lagrangr de cette dernière propriété : on cherche à minimiser $S(P_1, P_2, \dots, P_N)$ avec la contrainte $\sum_i P_i = 1$.

On définit la fonction F à extrémiser : $F(P_1, P_2, \dots, P_N, C) = (P_1, P_2, \dots, P_N)C(\sum_i P_i = 1)$. On obtient $\frac{\partial F}{\partial P_i} = -\lambda(\ln P_i + 1) - C = 0$ et donc $P_i = e^{-\frac{C}{\lambda} - 1}$ qui est une constante, et on a bien un max $\frac{\partial^2 F}{\partial^2 P_i} < 0$

Remarque : on a ici posé une formule pour l'entropie statistique, mais en fait on peut montrer que c'est la seule fonction qui vérifie toutes ces propriétés.

1.4 Systèmes isolés et postulat fondamental

On a défini les notions de micro-états et de macro-états, ainsi que l'entropie statistique associée à une loi de probabilité. Il nous faut à présent relier les deux notions, en faisant le lien entre probabilités et micro-états au cours d'une expérience physique. Pour énoncer le postulat fondamental de la thermodynamique, on doit passer par la notion de système isolé et l'ensemble microcanonique.

Définition de système isolé : Un système isolé ne peut échanger ni énergie ni particules avec l'extérieur

On fixe ainsi U, V et N dans le système, ce qui définit un macro-état. Les seuls états possibles sont les micro-états accessibles qui permettent de respecter ces contraintes. (exemples gaz sur réseau)

Mais parmi ces micro-états, lesquels sont les plus probables? AUCUN

Postulat fondamental : Dans un système isolé à l'équilibre, tous les micro-états sont équiprobables

En conséquences, si on note $\Omega(U, V, N)$ le nombre de micro-états accessibles, alors pour un micro-état l ,

$$P_l = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E_l = U, V_l = V, N_l = N \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

L'entropie microcanonique, pour un système isolé, vaut donc : ($\lambda = k_B$)

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i) = -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \ln \Omega$$

Ce postulat n'est pas démontré, mais on le comprend par le principe de maximum d'entropie. Comme on l'a montré, avec comme seule contrainte une somme des probabilités égale à 1, la distribution qui maximise S est bien l'équiprobabilité.

Retour sur le cristal paramagnétique : Code python pour la probabilité d'une aimantation M selon le nombre de particules?

Calcul de l'entropie avec formule de Stirling pour l'entropie : $S = -Nk_B(c \ln c + (1-c) \ln(1-c))$, entropie maximale quand $N_+ = N_-$

↓ Ok on s'est donné un cadre, des définitions mais est-ce consistant avec les résultats de la thermodynamique phénoménologique?

2 Retour à la thermodynamique

Le début c'est sur https://femto-physique.fr/physique_statistique/fondements.php

2.1 Notion d'irréversibilité

site de Femto très bien fait, pas grand chose à inventer

Commençons par la notion d'irréversibilité. En thermodynamique phénoménologique, on considère qu'une transformation réversible d'un système isolé est une transformation qui se fait sans variation d'entropie. Prenons un système isolé dont l'état est entièrement contraint/défini par les variables (U, V, N) . Le nombre de micro-état associé à ce système isolé contraint est alors :

$$\Omega_i = \Omega_i(U, V, N) \quad (1)$$

Supposons alors que l'on retire une contrainte appliqué à ce système. Bien entendu cette levée de contrainte doit se faire sans échange de travail puisque le système est isolé. Tous les états initialement accessibles le restent et de

nouveaux micro-états deviennent accessibles. On a donc après relâchement de la contrainte, modulo un temps de relaxation pour atteindre l'équilibre :

$$\Omega_f \geq \Omega_i \quad (2)$$

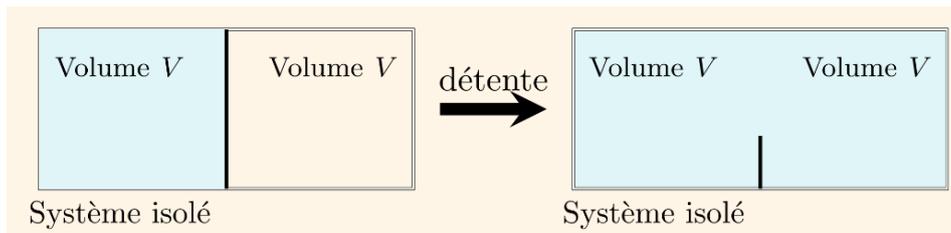
On a donc bien $S_f > S_i$ et donc finalement :

$$\Delta S \geq 0 \quad (3)$$

L'entropie du système isolé croît donc jusqu'à son maximum à l'équilibre selon les contraintes restantes.

Prenons maintenant un cas concret, celui de la détente de Joule Gay-Lussac :

https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_en.html?fbclid=IwAR13ZLcvX_Vb_-xe29g7xm761FBH2eDotvp8Pp6AD0tC-ADADvfmNiss_s0



On détend dans le vide un gaz contenu dans un compartiment de volume V . Initialement on a un système de N particules dans le compartiment de gauche de volume V ayant une énergie U . On retire alors la paroi séparant les deux compartiments et on laisse l'équilibre s'établir. On a alors un système de N particules dans un volume $2V$ et toujours avec une énergie U puisque le retrait du piston se fait sans échange de travail. Pour simplifier le calcul, on considère qu'une particule de gaz i est décrite par une seule variable x_i telle que $x_i = 0$ si la particule i est à gauche et $x_i = 1$ si la particule est à droite. $(x_0, \dots, x_i, \dots, x_n)$ décrit donc un micro-état du système. Initialement on a un seul micro-état accessible donc $\Omega_i = 1$ et $S_i = 0$ alors qu'après retrait de la paroi on a 2^N micro-états accessibles soit $\Omega_f = 2^N$ et $S_f = Nk_B \ln 2$. Finalement on peut donc calculer la variation d'entropie associée à cette transformation :

$$\Delta S = Nk_B \ln 2 \quad (4)$$

On retrouve alors le résultat de la thermodynamique phénoménologique puisque l'on a alors :

$$\Delta S = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5)$$

Les deux approches s'accordent donc pour dire que cette transformation s'accompagne d'une augmentation d'entropie. Pour autant, qu'en est-il de l'irréversibilité? Du point de vue de la thermodynamique phénoménologique, la transformation est irréversible, le système ne retournera jamais dans son état initial. Mais du point de vue statistique, le macro-état initial est toujours accessible au système. Calculons sa probabilité :

$$P = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = 2^{-N} \quad (6)$$

Pour une particule de gaz, on a $P = 0.5$ donc le retour à l'état initial est très probable. Par contre, dans la limite thermodynamique, i.e. $N 10^{23}$ on a P qui est infiniment petite. Si vous essayez de taper ce calcul à la calculatrice... c'est zéro! En fait, le retour à l'état initial n'est pas impossible mais il est infiniment peu probable, c'est pourquoi on peut considérer la transformation irréversible. Les deux approches finissent donc par s'accorder.

| *Ok très bien c'est déjà ça, mais où sont passés tous mes outils de thermodynamique phénoménologique ?*



2.2 Notions de température et de pression

Nous allons voir comment on redéfinit la température en thermodynamique statistique. Considérons un système isolé Σ d'énergie U constitué de deux systèmes Σ_1 et Σ_2 en contact thermique. Les énergies U_1 et U_2 peuvent fluctuer librement, mais l'ensemble étant isolé on a nécessairement $U = U_1 + U_2 = Cste$. Cherchons la condition d'équilibre associée à ce système. Pour cela on calcule d'abord le nombre de micro-états accessibles. On a par définition :

$$\Omega = \sum \Omega_1(U_1)\Omega_2(U - U_1) \quad (7)$$

L'état le plus probable va donc correspondre à celui correspondant au maximum de micro-état associé. On dérive donc Ω par rapport à U_1 et on trouve finalement la condition :

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (8)$$

La définition de la température vient alors naturellement de la définition de l'équilibre thermique :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (9)$$

La température est alors une grandeur moyenne, à la différence de l'énergie : elle n'a pas de sens au niveau microscopique.

Je voulais faire pareil pour la pression, c'est exactement pareil juste tu rajoutes un piston mais ça commence à me paraître long niveau temps là. A ajuster selon convenance.

On peut établir un raisonnement similaire avec la pression et on a alors :

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad (10)$$

d'où finalement la différentielle de l'entropie (à N fixé) :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (11)$$

2.3 Retour sur le cristal paramagnétique

La détermination de la fonction fondamentale nous permet donc de remonter aux propriétés thermodynamiques que l'on connaît déjà. Pour clore cette leçon, appliquons ces résultats au cas du cristal paramagnétique précédemment étudié. Connaissant déjà l'entropie du système, on calcule la température puis l'aimantation (calcul en pdf, il n'est pas si long, pourquoi pas le faire en fonction de ce qu'on a développé avant).

A faible température, i.e. $k_B T \ll \mu_B B$, la susceptibilité magnétique χ varie en $\frac{1}{T}$ on retrouve donc la loi de Curie. Tout est bien qui finit bien. *Attention il faut se préparer aux questions sur les températures négatives.*

3 Conclusion

voilà, ouverture sur les autres ensemble

4 Prise de note sur le passage de Julie du 10/05

Introduction Décrire le macro c'est trop compliqué, y'a trop de ddl. (j'ai lancé le chrono en retard de presque 1 min je pense).

Hypothèse ergodique Suit le plan. (note à moi-même : exemple de la pression pour les fluctuations expérimentales?). Définition de macro et micro états. (NAMM : peut-être introduire les deux moyennes, dire laquelle on voit expérimentalement et après montrer la difficulté de la moyenne temporelle et la nécessité de l'hypothèse). Objectif de la phystat : trouver une loi de proba.

↓ Il faut d'abord connaître tous les micro-états possibles

Dénombrement : cristal paramagnétique 7min30 La notion discernable/indiscernable est-elle nécessaire ici ou on peut le passer sous silence vu qu'on ne fait des applications que pour le cristal para?

Entropie statistique 13min On peut te j la démonstration de l'équiprobabilité qui maximise l'entropie?

Postulat fondamental 22 min Passer le retour au cristal para dans le II) pour être mieux réparti?

Notion d'irréversibilité 31 min Peut-être plus insister sur le fait que l'irréversibilité n'est plus si unique que ça en stat.

Température 38 min Ca s'expédie bien vite!

Conclusion fini à 40 min

5 Questions

- Expliquer la différence entre micro et macro état.
- Comment vous définissez un paramètre d'état? Un potentiel thermo c'est un paramètre d'état?
- Comment tu placerais cette leçon dans un cursus scolaire? et dans l'historique de la physique? Quand est-ce qu'on a su que la phystat marchait bien?
- Le magnéton de Bohr, quelle expression et que représente-t-il?
- Pourquoi c'est très rarement le moment orbital qui apparaît quand on fait l'étude?
- Hypothèse obligatoire l'indiscernabilité dans un gaz? Ca change qqch? Expérience de pensée qui nous oblige à dire que le gaz est indiscernable?
- Quel est l'objectif du I.2)?
- Est-ce que c'est vraiment la valeur la + probable que l'on veut?
- Pourquoi le billet sous le siège de l'amphi?
- Formule qui donne l'entropie du gaz parfait?
- Quelle différence entre ΔS et ΔS moyenne? Pourquoi c'est ΔS moyenne qui nous intéresse?
- Est-ce que c'est la formule qui vient des propriétés ou les propriétés qui viennent de la formule?
- Proposer une définition de l'entropie d'un langage.
- Il vient d'où le k_B dans la définition thermodynamique?
- Que se passe-t-il si j'ajoute un champ?
- Dans votre cristal vous étiez à énergie fixée?
- Si dans la boîte de JGL, si les atomes n'ont que des mouvements de haut en bas vous nous dites qu'on va augmenter l'entropie mais là? (je pense qu'il attend qu'on dise que le système qu'il décrit est pas ergodique là)
- La variation d'entropie d'un gaz parfait en thermo phéno c'est quoi?
- Il est donc possible que le système revienne dans son état initial? Ça veut dire que l'entropie finit par décroître?

6 Questions

- Essayer de se raccrocher à la physique au maximum.
- Peut-être transformer l'exemple du billet en cristal paramag ?
- Notations : l jamais vraiment défini, t pour le principe ergodique, DeltaSi n'était pas une différence.
- Raccrocher à l'introduction dans l'énoncé du principe ergodique.
- Essayer de se raccrocher plus à l'intuition notamment dans les propriétés de l'entropie.
- Montrer que le k_B fait correspondre la stat à la classique au moment de JGL.
- L'animation était pas très bien vendue
- l'arrêt du temps était pas si problématique que ça.