

LP 17. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.

B.Brun, S.Vaupre

1^{er} mars 2010

Biblio

- [1] Gié, Thermo 1° et 2° année
- [2] Diu, Physique statistique
- [3] Latour, Leçons de thermodynamique

Prérequis

Thermodynamique

Table des matières

1	Etat microscopique	2
1.1	Rappels de thermodynamique	2
1.2	Du macroscopique au microscopique [1] p11, [2] p3	2
1.3	Etat microscopique, ou “microétat” [2] p 13	3
2	Entropie statistique	3
2.1	Propriétés attendues [2] p 10	3
2.2	Entropie statistique	4
3	Distribution microcanonique [2] p145	4
3.1	Variables externes et variables internes	4
3.2	Postulat fondamental de la physique statistique	5
3.3	Exemple. Analogie avec [2] p180	5
4	Cristal paramagnétique parfait [2] p180	6
5	Détente de Joule Gay-Lussac [2] p156 et [1] p227	7
5.1	Irréversibilité	7
5.2	Fluctuations thermiques	8
5.3	Facteur d'indiscernabilité	8

Intro

Cette leçon va chercher à faire le lien entre l'étude thermodynamique d'un système macroscopique et le comportement microscopique de ce système. Elle constituera une première approche de la physique statistique : le manque d'information amène à introduire une vision probabiliste de l'état microscopique, chaque état possible intervenant dans la détermination de l'état macroscopique.

1 Etat microscopique

1.1 Rappels de thermodynamique

Système thermo à l'équilibre [1] p11

On peut caractériser un système thermodynamique à l'équilibre par un nombre restreint de paramètres, appelés paramètres d'état, tels que la température T ou la pression P .

Second principe [1] p186

Principe qui gouverne l'irréversibilité de l'évolution d'un système.

Enoncé :

Pour tout syst thermodynamique, il existe une fonction S appelée entropie telle que :

(i) S est extensive :

$$S_{\Sigma} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$$

(ii) Au cours de l'évolution d'un système *fermé* et *calorifugé* d'un état I à un état F (ATTENTION : pas forcément des états d'équilibre !), S ne peut qu'augmenter :

$$\Delta S = S_F - S_I \geq 0$$

(iii) S est une fonction d'état.

Conséquences

- $\Delta S = 0$ pour une évolution réversible
- $\Delta S \geq 0 \Rightarrow$ l'équilibre est atteint lorsque S est maximale.

Identité thermodynamique

Rappel :

$$dU = TdS - PdV$$

Cette expression définit la Température thermodynamique $T \equiv (\frac{\partial S}{\partial U})_V$ (et la pression thermodynamique aussi).

Enfin, on voit que S s'exprime en J/K .

1.2 Du macroscopique au microscopique [1] p11, [2] p3

L'exploit de la thermodynamique est de réussir à décrire un système thermodynamique à l'équilibre à l'aide d'un nombre restreint de paramètres. Rappelons qu'un système thermodynamique contient un nombre élevé de particules (atomes/molécules). Par exemple, 1mm^3 d'air contient typiquement $N \sim 10^{16}$ molécules.

Le comportement de tout système thermodynamique macroscopique est donc gouverné par le comportement d'un nombre fantastiquement grand de particules microscopiques.

Limite macro/micro [2] p5

On peut définir une frontière indicative entre les domaines macro et micro à l'aide des *unités adaptées*, avec lesquelles les nombres qui mesurent des grandeurs physiques sont compris entre 10^{-6} et 10^6 .

macro : phénomènes et grandeurs pour lesquels les unités adaptées sont essentiellement celles du système international : mètres, Joules, kg....

micro : phénomènes et grandeurs se situant au niveau des atomes et molécules (electronVolt, Angström ...)
⇒ C'est une limite entre deux domaines séparés par plusieurs ordres de grandeur (environ 19).

1.3 Etat microscopique, ou “microétat” [2] p 13

A un instant donné, le système macroscopique se trouve dans une certaine configuration au niveau microscopique, appelée microétat.

Cet état peut être décrit quantiquement par les nombres quantiques de chaque particule, ou classiquement par la connaissance des vitesses et positions de chaque particule. ⇒ Dans les deux cas, cela fait intervenir un nombre de paramètres de l'ordre du nombre de particules, qu'il n'est pas envisageable de vouloir déterminer. Cependant, l'énormité des nombres mis en jeu va justifier l'utilisation d'une *approche probabiliste*.

On pourra décrire l'état macroscopique comme un mélange statistique de microétats.

Exemple

Soit un amphi D . Vu de loin, ce système macroscopique peut être décrit par quelques paramètres, par exemple son énergie, liée au nombre d'étudiants présents, et ce sans avoir besoin de connaître la configuration exacte des étudiants dans la salle. Plusieurs états microscopiques permettent donc de décrire le même état macroscopique, et certains sont plus probables que d'autres : il y a probablement un agrégat d'étudiants blottis au fond de la salle plutôt qu'au premier rang.

2 Entropie statistique

2.1 Propriétés attendues [2] p 10

Avec l'utilisation de probabilités (justifiée par le nombre fantastiquement grand de particules), on ne connaît pas le résultat de façon certaine : il y a un manque d'information.

Théorie de l'information

On définit une fonction entropie qui doit servir à *mesurer l'information*.

$$S = S(P_1, P_2, \dots, P_M)$$

avec un ensemble d'événements $\{e_m | 1 \leq m \leq M\}$ possibles, de probabilités respectives $\{P_m | 1 \leq m \leq M\}$.

On attend alors que :

- S soit positive et symétrique
- S soit minimum si l'information est complète
- S soit maximum lorsque le manque d'information est maximal : aucun événement n'a plus de chances qu'un autre de se produire : équiprobabilité
- S augmente avec le nombre d'événements possibles : plus y a de possibilités, moins on sait de choses
- S soit additive : manque d'info sur système double = double du manque d'info sur système simple

2.2 Entropie statistique

Soit un ensemble d'événements $\{e_m | 1 \leq m \leq M\}$ possibles, de probabilités respectives $\{P_m | 1 \leq m \leq M\}$. Les probabilités vérifient naturellement la condition de normalisation $\sum_{m=1}^M P_m = 1$ et $0 \leq P_m \leq 1$.

On définit l'entropie statistique :

$$S \equiv -k \sum_{m=1}^M P_m \ln(P_m) \quad (1)$$

avec un coefficient $k > 0$.

Vérification des propriétés [2] p10

- $S \geq 0$ et sym. ok
 - info complète : il existe un événement certain : $P_{m_0} = 1 \Rightarrow S = 0$
 - minimum d'info : max de S (pour nombre d'év. M fixe !)
- Nous sommes sous la contrainte de normalisation

$$\sum_{m=1}^M P_m = 1 \quad (2)$$

Utilisation de la méthode des multiplieurs de Lagrange : Soit

$$\Gamma \equiv S - a \left(\sum_{m=1}^M P_m - 1 \right)$$

Nous cherchons les extrema de Γ .

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial P_m} = 0 = \frac{\partial S}{\partial P_m} - a$$

D'après la définition de l'entropie statistique (1), il vient

$$0 = -k(\ln P_m + 1) - a$$

soit $\ln P_m = \text{cste}$, et

$$P_m \equiv B = \text{cste}$$

En réintroduisant la condition de normalisation (2), il vient finalement $\sum_{m=1}^M P_m = MB = 1$ et

$$P_m = \frac{1}{M} \quad (3)$$

$\Rightarrow$ **Le minimum d'information correspond à des événements équiprobables.**

Et l'entropie s'écrit alors :

$$S = k \ln M \quad (4)$$

- Variations avec M . (!! Il faut choisir une distribution particulière qui ne fausse pas la comparaison entre valeurs différentes de M !!). Sur l'exemple précédent, S croît avec M . ok
- Additivité. Soient deux ensembles d'événements indépendants $\{e_m | 1 \leq m \leq M\}$ et $\{e_{m'} | 1 \leq m' \leq M'\}$ associés à des probabilités $\{P_m | 1 \leq m \leq M\}$ et $\{P_{m'} | 1 \leq m' \leq M'\}$. On montre que $S(m, m') = S(m) + S(m')$. Désolé, là, j'ai la flemme, c'est fait intégralement dans [2], p11.

3 Distribution microcanonique [2] p145

3.1 Variables externes et variables internes

externes : elles sont fixées par des contraintes extérieures (volume V d'un récipient, nombre N de particules...). Elles ont une valeur *certaine*, + une incertitude expérimentale.

internes : elles sont libres de fluctuer avec l'agitation microscopique : elles sont associées à une *distribution statistique* (ex : densité locale d'un gaz, ...)

3.2 Postulat fondamental de la physique statistique

Hypothèses : Le système est isolé, à l'équilibre macroscopique.

L'état macroscopique est déterminé par les valeurs d'un certain nombre de paramètres extérieurs : TOUJOURS l'énergie E et le nombre de particules N , et souvent le volume V .

Il existe un grand nombre de microétats compatibles avec ces contraintes, appelés *états accessibles*.

Enoncé :

Pour un système isolé à l'équilibre macroscopique, tous les états accessibles ont même probabilité.

Distribution microcanonique

C'est la distribution de probabilités associée.

$$P_m = \frac{1}{\Omega} \text{ si } E \leq E_m \leq E + \delta E$$
$$P_m = 0 \text{ sinon}$$

avec Ω le nombre total d'états accessibles.

On a alors

$$S = k \ln \Omega \quad (5)$$

Rmq : k s'exprime en J/K. En choisissant $k = k_B$ la constante de Boltzmann, on identifie la Température cinétique et la Température thermodynamique.

Densité de microétats [2] p 151

On voit que Ω dépend de l'incertitude sur E . Cependant, cette dépendance devient négligeable pour l'entropie d'un système macroscopique qui s'écrit alors, avec $\Omega \equiv \rho \delta E$

$$S = k \ln \rho$$

3.3 Exemple. Analogie avec [2] p180

Soit un amphi D , contenant N sièges et $0 \leq n \leq N$ étudiants. On suppose le système isolé : les portes sont fermées donc n est constant (donc l'énergie est fixée). On traite cet exemple dans le formalisme microcanonique. Un siège pourra être libre (état $|->$) ou occupé (état $|+>$), et le nombre n d'étudiants, i.e. l'énergie totale de mon amphi, est couplé à l'attractivité A de ma leçon (typiquement, les redoublantes sont pas là). On suppose enfin que les interactions entre étudiants sont négligeables devant ce couplage, i.e. qu'ils s'intéressent plus à mon cours qu'à leurs voisins. On écrit alors le Hamiltonien

$$H = - \sum \gamma A$$

Chaque siège a une énergie bien déterminée selon s'il est libre ou occupé :

$$\epsilon_{\pm} = \mp \gamma A$$

et ces états sont associés au nombre $n_+ = n$ de places occupées et au nombre $n_- = N - n$ de places libres.

L'énergie de l'amphi s'écrit donc directement

$$E = (n_- - n_+) \gamma A = (N - 2n) \gamma A \quad (6)$$

et est comprise entre $(-N\gamma A)$ et $(N\gamma A)$. Avec $n_- + n_+ = N$, on peut réécrire :

$$n_+ = 1/2(N - E/\gamma A)$$

$$n_- = 1/2(N + E/\gamma A)$$

Rmq : Un siège peut se libérer si un étudiant se déplace, mais on garde n_- et n_+ constants.

Entropie de l'amphi D

$$S = k \ln \Omega$$

Pour N sièges et une attractivité A , n_+ est fixe, mais la configuration de la salle est libre.

$$\Rightarrow \Omega = C_N^n = \frac{N!}{n_+! n_-!}$$

$$\Rightarrow S = k \ln \frac{N!}{\left(\frac{(N-E/\gamma A)}{2}\right)! \left(\frac{(N+E/\gamma A)}{2}\right)!}$$

Pour aller plus loin, je fais maintenant l'hypothèse que ma renommée internationale me fournit un nombre d'étudiants fantastiquement grand. J'ai donc un nombre de sièges $N \gg 1$ et avec la formule de Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (7)$$

et avec $x \equiv n_+/N$ il vient

$$S = -Nk (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (8)$$

La courbe obtenue est symétrique pour $x = 1/2$ i.e. $E = 0$ ou encore $n_+ = N/2$, et on a alors

$$S = Nk \ln 2$$

L'entropie est maximale lorsque j'ai le moins d'information sur la répartition des étudiants dans la salle, i.e. lorsqu'elle est à moitié pleine (ou à moitié vide).

Température de l'amphi

$$\frac{1}{T_*} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k}{2\gamma A} \ln \left(\frac{N - E/\gamma A}{N + E/\gamma A} \right) \quad (9)$$

4 Cristal paramagnétique parfait [2] p180

Si mes étudiants ne sont pas assez physiques, cet exemple est plus sportif. (Rmq : cette analogie est valable à condition qu'il n'y ait pas des étudiants avec de plus gros spins que d'autres, discutable puisque Boris est assis parmi vous.)

Analogie directe :

$$N \text{ spins } 1/2 \rightarrow N \text{ sièges}$$

$$\text{spin up/down} \rightarrow \text{sièges occupés/vides}$$

$$\text{champ magnétique } B \rightarrow \text{attractivité } A$$

moment magnétique $\mu \rightarrow$ coefficient γ

On peut alors réécrire directement l'énergie du système, son entropie et sa Température.

On pourra aussi donner un sens aux Températures négatives, liées au nombre fini d'états individuels possibles. ([2] p 185)

5 Détente de Joule Gay-Lussac [2] p156 et [1] p227

5.1 Irréversibilité

On prend un gaz initialement isolé dans une enceinte de volume V etc..... N est fixe. Chaque particule a la possibilité d'être soit à droite soit à gauche, il y a donc 2^N possibilités au total. Pour N grand, la proba que toutes les particules reviennent dans l'enceinte de gauche est

$$P_g = \frac{1}{2^N}$$

à comparer à l'état d'équilibre (entropie maximale, équiprobabilité....) où il y a $N/2$ particules de chaque côté et

$$P_{N/2} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \gg P_g$$

Ainsi, la réversibilité n'est pas quelque chose d'impossible, mais juste fantastiquement improbable!

Cas limite N petit

Là, on peut clairement avoir réversibilité d'un point de vue statistique...

Création d'entropie

On part d'un état parfaitement déterminé : toutes les particules sont dans la boîte de gauche et $S = 0$.

$$\Delta S = Nk \ln 2$$

(Rmq : même résultat de l'entropie max que pour le cristal)

5.2 Fluctuations thermiques

Supposons que l'on puisse connaître exactement le nombre de particules d'un côté à tout instant : on observerait des fluctuations de n_g . On peut montrer, pour N très grand, que la distribution est quasi-Gaussienne. On a alors des fluctuations en $\sqrt{N}$ soit pour $N \sim 10^{20}$ des fluctuations relatives de l'ordre de

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\sqrt{N}}{N} \sim 10^{-10}$$

complètement indétectables.

Rmq : distribution Gaussienne, on identifie valeurs moyennes et valeurs les plus probables.

5.3 Facteur d'indiscernabilité

Bon courage !

Complément : Couplage entre systèmes de taille macroscopique [3] p87

Retour sur l'additivité de l'entropie.

Si une paroi est initialement présente entre les deux enceintes isolées à l'équilibre macro et comportant $N/2$ particules, que se passe-t-il lorsque je l'enlève ?

En toute rigueur, le Hamiltonien du système va s'écrire :

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}$$

Et pour avoir $S = S_1 + S_2$, i.e. des événements indépendants tels que $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$, il faut un couplage faible

$$H_{12} \ll H_1, H_2$$

Conclusion

Rappeler microétats, entropie : information, ppe fondamental de la phystat

Dans les cas où l'Energie n'est pas fixe : canonique. Outils différents. On peut par exemple alors remonter à l'aimantation de notre cristal paramagnétique (on modifie l'énergie par l'intermédiaire du champ mag. B).

Nombre d'étudiants pas fixe : grand canonique ; Si mon cours vous a saoulé, vous pouvez vous casser.