

LP17: Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.Rapports du jury :

[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 d'équilibre thermodynamique. On peut s'intéresser à la notion de température au cours de cette leçon.

[2009] Les exemples ne se limitent pas à l'interprétation statistique de la détente de Joule (Gay-Lussac).

[2008] Les notions de probabilités et les statistiques mises en œuvre doivent être introduites de manière précise.

[2004] Il faut définir avec soin les notions de microétats et de macroétats : 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 syst. en accord avec les lois de la mécanique (classique ou quantique) ?

- Comment dénombrer ces états si les variables mécaniques sont continues ? Comment la MQ aide-t-elle à 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 ?

Les exemples étudiés ne peuvent se réduire à un nombre petit de particules : dans ce cas, l'effet des grands nombres est occulté. Pour un gaz, il est nécessaire de dénombrer les états microscopiques.

[2000] Il importe dans cette leçon de bien faire ressortir le passage du microscopique réversible au macroscopique irréversible. Les microétats et macroétats doivent être définis avec précision - en particulier, savoir si une particule est à gauche ou à droite dans un volume donné ne définit pas un microétat. Pour bien illustrer la notion d'état microscopique, il est utile de choisir deux exemples, l'un avec des microétats discrets, et l'autre avec une distribution continue de microétats.

[1999] Il est indispensable de classer la notion d'état microscopique qui n'est pas bien acquise. 2/13

[1998] Le intitulé de la leçon a été modifié afin que les candidats réfléchissent à la notion d'état microscopique, dont la définition n'est pas arbitraire mais étroitement liée à la description mécanique du système étudié [...]. La notion d'ensemble microcanonique est introduite pour rendre compte des propriétés thermo. des systèmes isolés. Cela implique que la notion de température microcanonique soit dégagée clairement avant d'être comparée à la température thermo. L'additivité de l'entropie stat. suppose l'indépendance des systèmes considérés. Il est important, à l'occasion de cette leçon, d'établir un lien avec le 3^e ppe de la thermo. Enfin, il faut faire passer le message que la statistique s'applique d'autant mieux à la description thermo. que le nombre d'objets élémentaires considérés est plus grand.

[1997] L'entropie des trous noirs est hors programme.

Bibliographie :

- Physique statistique, B. Diu
- Thermodynamics and an introduction to thermo-statistics, H.B. Callen
- Leçons de thermodynamique, B. Latour

Prérequis :

- Thermodynamique ; détente de Joule Gay-Lussac
- Coefficients thermoélastiques
- Notions sur les polymères
- Notions de statistiques et de probabilités
- Bases de mécanique quantique.

Introduction :

Manif. : On chauffe un morceau de caoutchouc et il se contracte.

On a donc un coefficient d'expansion thermique $\alpha = \frac{1}{L} \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_F$ à force constante négatif, ce qui est peu usuel.

Pour l'expliquer, il ne faut une étude microscopique.

En cours de cette leçon, on va poser les bases de la φ stat. et voir q l'on peut redéfinir les variables de la thermo. et leur donner un sens φ , en particulier pour l'entropie.

I - Notion d'état microscopique - Description statistique

1. Etats microscopiques et macroscopiques [8im] ^{3/13}

• En thermo., on étudie des syst. composées d'un grand nombre d'éléments (ds 1L d'un gaz parfait à 0°C ss 1 bar, on a $N \approx 10^{23}$ molécules).

En mécanique classique, un microétat est la donnée des posit° et impuls° de chaque particule $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}_{i \in [1, N]}$, soit la donnée de $6N$ paramètres.

En mécanique quantique, un microétat est un état pur, ie un état propre du hamiltonien du système. Il est caractérisé par la donnée des nombres quantiques de chaque particule.

• Vu le nombre de paramètres, il est impossible de décrire complètement un microétat. C'est en outre inutile car on ne cherche qu'à connaître un nombre raisonnable de paramètres macroscopiques.

On aura donc accès à des macroétats, définis par un petit nombre de paramètres correspondant à des moyennes.

Un état macroscopique peut être réalisé par plusieurs microétats, en accord avec les contraintes du macroétat. Ces microétats sont dits accessibles.

• Exemple: Modèle de polymère [Ballen]

On représente le polymère comme une chaîne de N bâtonnets de longueur a , orientés dans deux directions.



$$L'_x = \frac{L_x}{a}, \quad U' = \frac{U}{\varepsilon}$$

$N_{\pm}^{\pm}$: nb. de bâtonnets selon $\pm \vec{e}_x$.

$$N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- = N$$

$$(N_x^+ - N_x^-) a = L_x$$

$$(N_y^+ - N_y^-) a = L_y$$

Les segments selon $\vec{e}_y$ sont associés à une énergie $\varepsilon > 0$: $(N_y^+ + N_y^-) \varepsilon = U$.

Un microétat est donné par la séquence des orientations des bâtonnets.

4/13

Un macroétat est caractérisé, par exemple, par (N, L_x, L_y, U) .

 ... définissent par ex. des μ -états réalisant le m -macroétat $(N=10, L_x=5, L_y=2, U=5)$.

- Les variables dites externes sont fixées par l'extérieur du système alors que les variables internes sont libres de fluctuer.

- Un macroétat classique correspond à la donnée d'une densité de proba. $\rho(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ dans l'espace des phases.

En mécanique quantique, un macroétat est donné par les probabilités des microétats accessibles.

2. Moyenne sur les états - Validité de l'approche [Dim]

• Moyennes d'ensemble:

Soit A une observable extensive, et on considère un ensemble de μ -états (l) accessibles de proba. P_l . Or le μ -état (l), A vaut A_l .

On définit: $\bar{A} = \sum_{l \text{ états}} A_l P_l$, où $\sum_l P_l = 1$, la moyenne de A sur les μ -états.

Souvent, $A_l P_l$ ne dépend q de l'énergie E_l de (l). Il est alors plus aisé de sommer sur les énergies: $\bar{A} = \sum_{E_l} g(E_l) A_l P_l$ où $g(E_l)$ est le nb. de μ -états d'énergie E_l .

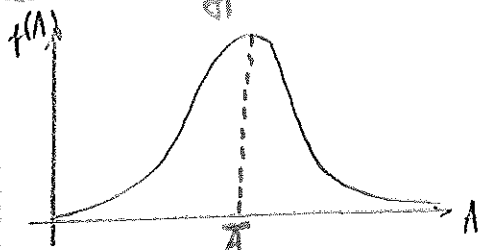
Pour mesurer $\bar{A}$, il faudrait mesurer A sur un grand nombre de systèmes préparés dans les m condit°: ces syst. forment un ensemble stat°. Selon les condit° imposées, on a divers ensembles usuels.

• Validité de cette approche :

5/13

Dans quelle mesure la moyenne sur les μ états reflète-t-elle le résultat d'une mesure ?

Soit A extensive, $\bar{A}$ sa moyenne, $\Delta A = \sqrt{(\bar{A} - A)^2}$ son écart-type.



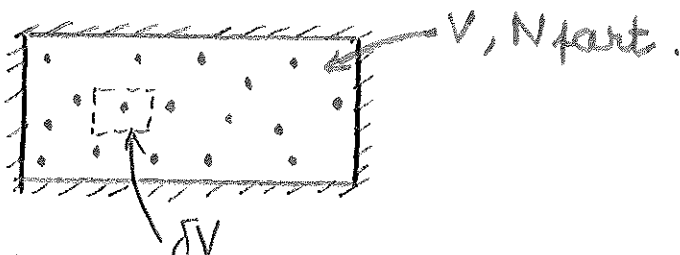
On a, de N le nb. de part. :

$$\begin{aligned} \bullet \bar{A} &\in N \\ \bullet \Delta A &\in \sqrt{N} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \bullet \bar{A} &\in N \\ \bullet \Delta A &\in \sqrt{N} \end{aligned}} \right\} \text{ en OG}$$

Si l'on effectue une mesure, A a de fortes chances d'être dans $[\bar{A} - \Delta A, \bar{A} + \Delta A]$: ΔA donne l'amplitude des fluctuations.

On a dc $\frac{\Delta A}{\bar{A}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$: les fluctuations sont négligeables pour un grand nombre de particules et on retrouve la thermo.

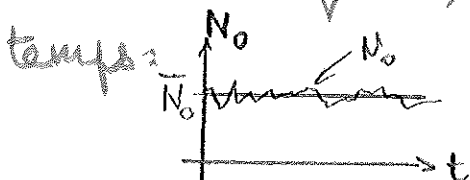
Ex : Gaz parfait :



Dans cette limite, les $\neq^{\text{ts}}$ ensembles sont équivalents.

N_0 : nb. de particules dans δV .

On a $\bar{N}_0 = \frac{N}{V} \delta V$, mais si on suit N_0 au fil du temps : $\rightarrow$ fluctuations.



Pour $N \sim 10^{23}$, $\left\{ \begin{aligned} \bar{N}_0 &\in N \\ \Delta N_0 &\in \sqrt{N} \sim 10^{11} \end{aligned} \right.$ mais $\frac{\Delta N_0}{\bar{N}_0} \sim 10^{-11}$!

les fluctuations sont très faibles, on peut identifier N_0 à sa moyenne sur les états.

3. Ergodicité [Din]

En général, on ne dispose que d'un seul système et on ne peut donc calculer directement la moyenne sur les états.

De l'ex. précédent, on a suivi N_0 en fct 6/13
du tp : de quelle mesure cela est-il justifié ?

En fait qd l'hyp. d'ergodicité : on suppose
qu'au cours du tp, le syst. passe par tous les
 μ états accessibles. Dans ce cas, moyennes sur
les états et moyennes temporelles s'identifient :

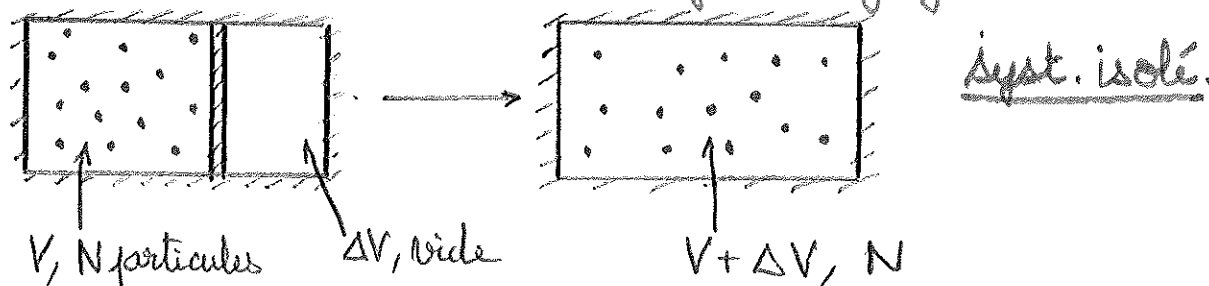
$$\sum_i P_i A_i = \bar{A} = \langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt.$$

II - Entropie statistique

On cherche ici à donner du sens φ à la
not^o d'entropie vue en thermo.

1. Détente de Joule (Gay - Lussac) [Dir + Callen] (§ 15-1.)

- On a vu que la connaissance du macro-
état ne permet pas de caractériser exact^t
le μ état : notre descript^o statistiq induit un
certain degré de méconnaissance du syst.
- Considérons la détente de Joule Gay - Lussac :



On voit qu'à la fin, les particules occupent
t^o le volume : lors de la transfo. (à E et N
fixés), le nb. de μ états a augmenté.

$$\Omega(E, N, V) < \Omega(E, N, V + \Delta V).$$

On dispose donc d'une fct $\uparrow$ lors d'une
évolut^o vers l'éq. d'un syst. isolé.

- En outre, pr $Z = Z_1 \cup Z_2$ ac Z_1 et Z_2 indép.,
le nb. de μ états est $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$. La fct $\ln \Omega$
est donc extensive.

• On peut donc intuiter que $\ln \Omega$ joue un rôle
semblable à l'entropie.

Par homogénéité, $S \equiv k_B \ln \Omega$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

• Soit $\{(i, P_i)\}$ un ensemble de micro-états avec leur probabilité ($\sum_i P_i = 1$).

On définit l'entropie statistique par :

$$S(P_1, \dots, P_M) \equiv -k_B \sum_{m=1}^M P_m \ln P_m$$

Elle chiffre le degré de méconnaissance.

• Propriétés :

* $S \geq 0$ puisque $\forall m, 0 \leq P_m \leq 1$.

* $S = 0$ si $\exists m_0 / P_{m_0} = 1$: si un micro-état est certain, l'entropie est nulle et on connaît parfaitement le système.

* S est maximale si les μ -états sont équiprobables (i.e. $\forall m, P_m = \frac{1}{M}$).

dem : On cherche les extrema de :

$$F(P_1, \dots, P_M, \lambda) = S(P_1, \dots, P_M) - \lambda \left[\sum_{m=1}^M P_m - 1 \right]$$

↑
multiplicateur de Lagrange.
↗ contrainte

$$\forall m, \frac{\partial F}{\partial P_m} = -k_B [\ln P_m + 1] - \lambda$$

$= 0$
↑ pour un jeu de proba. qui rend F extrême.

donc, $\forall m, \ln P_m = -(1 + \frac{\lambda}{k_B})$: toutes les proba. sont donc égales.

* $S_{\max} = k_B \ln M$ augmente ac le nb. de μ -états, et de, ac la méconnaissance du syst. .

* Si on prend des syst. indépendants, on peut mq S est additive.

Ces propriétés semblent confirmer que l'entropie statistique, qui chiffre la méconnaissance μ -copie du syst., s'identifie à l'entropie thermodynamique.

3. Distribution microcanonique [Dim] 8/13

a - Entropie microcanonique

- On appelle ensemble microcanonique une collection de systèmes d'énergie E , de volume V et de nombre de particules N fixés.

On décrit la situation d'un système isolé.

- Postulat fondamental de la physique stat.:

Pour un système isolé à l'équilibre (macroscopique), tous les états microscopiques accessibles ont $\hat{m}$ probabilité.

On a mg de ce cas, $S^* = k_B \ln \Omega$ où Ω est le nb. de μ états accessibles (ie compatibles ac la donnée de E, V, N , avec incertitudes exp. près). (* pr canonique)

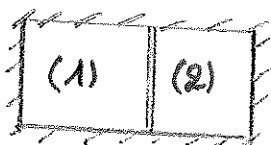
- Troisième principe:

Lorsque $T \rightarrow 0$, le système se place dans son état de fondamental: s'il est non-dégénéré, $\Omega = 1$ donc $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$.

b - Température microcanonique

On définit la température canonique, par analogie ac la thermo.: $\frac{1}{T^*} \equiv \frac{\partial S^*}{\partial E} > 0$.

- Contact thermique: [Dim + Latour]



Initial^t, (1) et (2) sont isolés séparément, et on les met en contact.

$\mathcal{U} = (1) \cup (2)$ est toujours isolé.

On suppose le couplage entre (1) et (2) faible.

$E = E_1 + E_2$ est une constante, mais E_1 et E_2 sont maintenant des variables internes.

La valeur la plus probable de E_1 maximise l'entropie:

$$S^*(E, E_1) = S_1^*(E_1) + S_2^*(E - E_1)$$

On a: $\left. \frac{\partial S^*}{\partial E_1} \right|_{E_1=E_{1,m}} = 0$

9/13

donc, $\left. \frac{\partial S^*}{\partial E_1} \right|_{E_1=E_{1,m}} = \left. \frac{\partial S^*}{\partial E_2} \right|_{E_2=E-E_{1,m}}$ ie $\frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_2^*}$

Ainsi, l'énergie $E_{1,m}$ la plus probable à l'éq. est donnée par: $T_1^*(E_{1,m}) = T_2^*(E-E_{1,m})$.

À la limite $N \rightarrow \infty$, les fluctuations sont négligeables, et $E_1 \approx E_{1,m}$. On a $T_1^* = T_2^*$, ce qui justifie l'identification entre température microcanoniq et temp. thermo.

4. Modèle de polymère [Gallen]

On reprend le modèle présenté au I-1.

Cherchons l'entropie dans le cas où N, U, L_x et L_y sont fixés. On est ds le cadre microcanoniq, L jouant ici le rôle d'un volume.

On a: $N_x^{\pm} = \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\varepsilon} \pm \frac{L_x}{a} \right) \equiv \frac{1}{2} (N - U' \pm L'_x)$

$N_y^{\pm} = \frac{1}{2} (U' \pm L'_y)$ avec $L'_y = \frac{L_y}{a}$.

Les contraintes fixent donc $N_x^{\pm}$ et $N_y^{\pm}$. Le nombre de microétats est donc le nombre de façons d'ordonner les bâtonnets.

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

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

Pour N grand, $\ln N! \approx N \ln N - N$: supposons N, N_x^+, N_x^-, N_y^+ grands: on aboutit à:

$\frac{S}{k_B} \approx N \ln N - \frac{1}{2} (N - U' + L'_x) \ln \left(\frac{N - U' + L'_x}{2} \right) - \frac{1}{2} (N - U' - L'_x) \ln \left(\frac{N - U' - L'_x}{2} \right)$
 $- \frac{1}{2} (U' + L'_y) \ln \left(\frac{U' + L'_y}{2} \right) - \frac{1}{2} (U' - L'_y) \ln \left(\frac{U' - L'_y}{2} \right)$

On utilise maintenant les résultats thermo...

Température : $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k_B}{\epsilon \epsilon} \ln \left[\frac{(N+L'_x - U')(N-L'_x - U')}{U'^2} \right]$

Tension : $\frac{\epsilon_x}{T} = - \frac{\partial S}{\partial L_x} = - \frac{k_B}{\epsilon a} \ln \left[\frac{N-U'-L'_x}{N-U'+L'_x} \right]$

$\frac{\epsilon_y}{T} = - \frac{\partial S}{\partial L_y} = - \frac{k_B}{\epsilon a} \ln \left[\frac{U'-L'_y}{U'+L'_y} \right]$

On a l'équation d'état du polymère :

$$e^{\epsilon \epsilon / k_B T} = \frac{(N-U')^2 - L'^2_x}{U'^2}$$

Cherchons le coefficient d'expansion :

$$K_T = \frac{1}{L_x} \left(\frac{\partial L_x}{\partial T} \right)_{\epsilon_x} \approx - \frac{1}{T} \quad \text{pour } \begin{cases} \epsilon_x a \ll k_B T \\ \epsilon \ll k_B T \end{cases}$$

On a donc $K_T < 0$: c'est ce qu'on a observé ! Le modèle microscopique permet de retranscrire le comportement macroscopique.

III - Distribution continue de micro-états

1. Densité d'états en énergie [Dir]

On a vu que : $A = \sum_i A_i P_i = \sum_{E_i} g(E_i) f(E_i)$,
 $\equiv f(E_i)$

mais comment fait-on si E varie continuellement ?

Supposons avoir des niveaux d'énergie discrets mais correspondant à un pas ϵ petit devant l'énergie du système : dans ce cas, le spectre d'énergie peut être vu comme un continuum.

Considérons un intervalle d'énergie δE grand devant ϵ mais petit devant l'incertitude ΔE expérimentale sur la mesure de E .

Entre E et $E + \delta E$, le nb. de micro-états est :

$$\delta n(E) \equiv \rho(E) \delta E$$

Pour δE petit, on passe à une rel. diff. :

$$dn(E) = \rho(E) dE \quad \text{où } \rho(E) \text{ est la densité d'états en énergie.}$$

Dès lors, si $f(E) = A_E P_E$ varie peu sur E , on a: $\bar{A} = \sum_E A_E P_E = \int_{E_0}^{\infty} f(E) \rho(E) dE$. 11/13

La connaissance de ρ va donc se "substituer" à Ω du cas discret: $\sum_E \sim \int \rho(E) dE$.

Entropie microcanonique:

L'énergie E est fixée, mais entachée d'une erreur ΔE : $\Omega \rightarrow \Omega(E, V, N; \Delta E)$.

On a: $\Omega(E, V, N; \Delta E) \equiv \rho(E) \Delta E$.

Dans ce cas, $S = k_B \ln \Omega = k_B (\ln \rho + \ln \Delta E)$.

Or, $\ln \rho \sim N$ (en OG, se fait pr des part. indép.: cf. Div p. 23-24) donc $\ln \Delta E$ est négligeable:

$$S \simeq k_B \ln \rho$$

2. Gaz parfait [Div I]

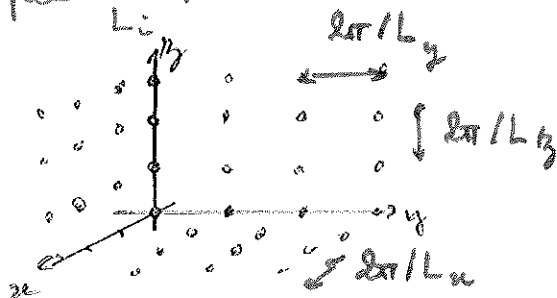
a - Densité d'états à une particule

On considère une part. de une boîte de dimensions L_x, L_y et L_z avec des CL périodiques.

$$\psi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}, \quad \vec{K} = l_x \frac{2\pi}{L_x} \vec{e}_x + l_y \frac{2\pi}{L_y} \vec{e}_y + l_z \frac{2\pi}{L_z} \vec{e}_z$$

$$E_{l_x, l_y, l_z} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

$\vec{K}$ se place donc sur un réseau cubique de pas $\frac{2\pi}{L_i}$:



$$\rho(K) d^3 K = \rho(E) dE$$

= 1 pour $d^3 K$ correspondant au volume d'une maille.

$$(dE = \frac{\hbar^2 K dK}{m})$$

ainsi, $\rho(K) = \frac{V}{8\pi^3}$

Dès lors, $\rho(E) = \frac{V}{8\pi^3} \times 4\pi K^2 \frac{dK}{dE}$

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \times \frac{2mE}{\hbar^2} \times \frac{m}{\hbar^2} \times \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE}}$$

d'où : $\rho(E) = \frac{V}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} m^{3/2} \sqrt{E}$

12/13

b - Densité d'états à N particules

On considère N particules faiblement couplées dans la boîte précédente. On montre d'une façon similaire que :

$$P_N(E) = \frac{(3N)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \frac{V^N}{E^{\frac{3N}{2} - 1}}$$

$$\equiv A_N$$

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt, \text{ fct d'Euler}$$

$S = k_B \ln P_N$ et pour N grand :

$$S \approx k_B \left[N \ln \frac{V}{V_0} + \frac{3N}{2} \ln \frac{E}{E_0} + \ln A_N \right]$$

On en déduit :

$$\bullet \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{N,V} = \frac{3N k_B}{2E} \quad \text{ie} \quad E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\bullet \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N} = \frac{N k_B}{V} \quad \text{ie} \quad P V = N k_B T$$

Cependant, cette entropie n'est pas extensive ($\rightarrow$ paradoxe de Gibbs).

3. Le problème de l'indiscernabilité : entropie de fusion des métaux

[Rattour]

Cherchons l'entropie de fusion d'un métal. Afin de pouvoir se placer dans l'ensemble canonique, on suppose que l'énergie apportée pour rompre les liaisons n'induit pas d'agitation thermique.

Dans le solide, chaque atome est localisé dans un petit volume $\frac{V}{N}$: on a de $\Omega_{\text{sol}} = \left(\frac{V}{N}\right)^N$.

De la liquide, les atomes sont ds tt le volume V : $\Omega_{\text{liq}} = V^N$.

$$\text{Etors, } \Delta S_{\text{fusion}} = k_B \ln \Omega_{\text{liq}} - k_B \ln \Omega_{\text{sol}}$$

$$\Delta S_{\text{fus.}} = k_B N \ln N$$

Mais cette variat° n'est pas extensive ! 13/12
On a oublié que les atomes sont indiscernables
de la liquide : $\Omega_{\text{liq}} = \frac{V^N}{N!}$

$$\text{alors, } \Delta S_{\text{fus}} = k_B \ln \frac{\Omega_{\text{g}}}{\Omega_{\text{liq}}} = k_B \ln \left(\frac{N}{V} \right)^N \frac{V^N}{N!}$$

$$\underline{\Delta S_{\text{fus}} = k_B [N \ln N - (N \ln N - N)] = N k_B}$$

Prendre en compte l'indiscernabilité permet
de lever le paradoxe.

Conclusion :

On a vu que sur des considérations microscopiques,
on peut remonter à une descript° macro. de
syst. thermo. On s'est contentés de l'étude de
syst. isolés : il reste à généraliser à d'autres
conditions.