

LP MYSTÈRE: ENTROPIE STATISTIQUE

Mardi 5 Janvier 2021

Abel Feuvrier & Nicolas Barros

Correcteurs

MARC LAGOIN, SALAMBÔ DAGO

I've got the spirit But lose the feeling

Joy Division, Disorder

I've got the spirit But lose the feeling

Niveau : L3

Commentaires du jury

Nouvelle leçon sans titre, on pourra cependant aller regarder dans les archives l'ancienne leçon 17 : "Notion d'état microscopique, interprétation statistique de l'entropie. Exemples.". Tout un programme.

Penser à différencier les entropies de Shannon et thermodynamique. Il faut parler d'ergodicité, de limite thermodynamique et (moins important) du théorème central limite.

Bibliographie

➤ *Physique Statistique*, **D.G.L.R.**

→ Chapitre I et II, voir les annexes du II pour les exemples (cristal paramagnétique et paradoxe de Gibbs)

➤ *Cours de Phystat de L3*, **David Rodney**

→ Son Chapitre III s'appelle entropie statistique. Que dire de plus ? Excellent pour le storytelling et le lien avec la théorie de l'information.

➤ *Thermodynamique*, **Perez**

→ Gaz parfait monoatomique, Ensemble canonique et Lien avec le premier principe, puis utile pour les propriétés du système à deux niveau (Voir le chapitre 15)

➤ *Thermodynamics and introduction to Thermostatistics*, **Callen**

→ Apparemment plus clair que le Diu sur certains trucs, exemples de l'entropie du polymère élastique et modèle d'Einstein

Prérequis

- Mécanique Analytique, multiplicateurs de Lagrange
- Thermodynamique Classique

Expériences, animations et Python

- ☞ Plot de $P(M)$ selon N pour le cristal paramagnétique (c'est la loi binomiale)
- ☞ Animation détente de Joule Gay-Lussac
- ☞ Animation démon de Maxwell

Table des matières

1	Description probabiliste et expression de l'entropie statistique	4
1.1	Micro-états, macro-états et particules indiscernables	4
1.2	Définition de l'entropie statistique, propriétés	5
1.3	Systèmes isolés et postulat fondamental	6
2	Liens avec la thermodynamique classique	7
2.1	Température	7
2.2	Retour sur le gaz parfait	7
2.3	Détente de Joule-Gay Lussac et irréversibilité	7
3	Applications et paradoxes	8
3.1	Système à deux niveaux : le cristal paramagnétique	8
3.2	Paradoxe de Gibbs : Entropie de mélange et indiscernabilité	8
3.3	Démon de Maxwell et principe de Landauer	8

4 Questions**9**

Notes préparations

Contexte historique, but et approche de la phystat

La backstory : Notion de micro états, macro états, indiscernabilité avec exemple de cristal dénombrement et loi binomiale : seul l'état le plus probable est représenté.

L'entropie statistique : Formule de Shannon, , exemple introductif du billet sous la table, vérification des propriétés microétats accessibles, Postulat fondamental microcanonique, (Ergodicité, Fluctuation,)

On retrouve et comprend mieux ce que l'on fait : Température statistique/thermodynamique (pourquoi en choisit k_B ou $\ln 2$), (flux de chaleur ; Pression statistique,) Interpretation du premier principe, entropie du GP classique/statistique pour transition vers gay lussac ?

Exemples : Détente de Joule-Gay Lussac et irréversibilité , Cristal paramagnétique parfait, (Modèle simple de polymère, Gaz Parfait classique,)

Exemples "qualitatifs" : Paradoxe de Gibbs, Démon de Maxwell, principe de Landauer

(Exemple + Simus marrante sur l'irréversibilité : urnes d'ehrenfest)

Conclusion : take home message : L'entropie statistique permet une interprétation macroscopique de l'entropie thermodynamique. Lien avec la théorie de l'information développée par Claude Shannon : "S mesure notre manque d'information sur le microétat du système".

Ouverture : Soit classique vers l'ensemble microcanonique, soit vers la recherche sur la physique de l'information, principe de Landauer (mon sujet de stage).

Introduction

Définir "statistique" ?

Pourquoi avoir recours à une description statistique de la matière ? Essayer de décrire la matière à l'échelle macroscopique de façon déterministe fait intervenir un nombre incroyable de paramètres. Comment passer d'une description d'un phénomène microscopique à macroscopique, compte tenu de l'immense écart en terme de nombre d'entités impliquées entre les deux échelles ?

Pour s'en rendre compte, considérons 1cm^3 d'air.

Ordres de grandeur :

En supposant que la densité de l'air est suffisamment faible pour utiliser la mécanique classique, on pourrait mesurer à un instant donné les positions et vitesses initiales de toutes les particules, puis intégrer les équations de Newton pour par exemple calculer la température. Problème : Combien de molécules ? Sachant que le volume molaire de l'air est de 22,4 L, est que le nombre d'avogadro N_A vaut environ 6.10^{23} , on en déduit qu'on a affaire à environ 3.10^{19} molécules, chacune devant être décrite par 6 degrés de liberté. On sent bien qu'il va être difficile d'enregistrer précisément ces conditions initiales, et encore plus impossible d'intégrer de façon satisfaisantes ces équations très sensibles aux conditions initiales.

L'énormité de N_A implique qu'il est impossible de connaître l'état microscopique d'un système macroscopique, mais permet également de façon satisfaisante une approche statistique : seul le comportement moyen des particules compte.

↓
L'objectif sera donc de calculer des lois de probabilité sur les différents états possibles du système.

1 Description probabiliste et expression de l'entropie statistique

Considérons un exemple, le cristal paramagnétique : des atomes fixes sur un réseau cristallin. Chaque atome possède un moment magnétique, un spin $1/2$ qui peut prendre deux valeurs $S_i = \pm\mu_B$. Les spins sont indépendants des uns des autres. On voit qu'on aura beaucoup de configurations possibles, avec des nombres différents de répartitions entre up et down. Quelle valeur de M va-t-on mesurer à l'échelle macroscopique ? Combien il y a-t-il déjà de configurations possibles ?

1.1 Micro-états, macro-états et particules indiscernables



Définition de micro-états

Etat du système caractérisé à l'échelle microscopique par la donnée de tous les degrés de liberté du système.

Pour un gaz, cela revient à la connaissance de tous les (r,p) de toutes les particules. Sur un cristal paramagnétique, S sur chaque atome. N atomes avec 2 configurations possibles, nous laisse 2^N microétats...

Attention ! Pour compter de façon juste le nombre de micro-états, il faut faire intervenir la notion d'indiscernabilité. En effet, sur le cristal les particules sont fixes et ne s'échangent pas. En revanche dans un gaz, les particules s'échangent constamment et perdent leur identité. On a donc une liste désordonnée.



On ne mesure pas directement les micro-états, il y en a beaucoup trop de possibles, avec une trop grande information. On observe des macroétats :

Définition de macro-états

Etat caractérisé par la donnée de variables macroscopiques uniquement

Pour un gaz (U,V,N) ou (T,P,N), pour un cristal paramagnétique (M,N). Un macro-état correspond en général à beaucoup de micro-états.

Retour sur le cristal paramagnétique. 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! On pourrait facilement en déduire l'aimantation la plus probable.... Si on avait les probabilités de chaque micro-états! La réponse arrive bientôt.

On a posé plusieurs définitions : on s'intéresse macroscopiquement à des macro-états, auxquels correspondent une grande quantité de micro-états. C'est la statistique de ces micro-états, parfois gouvernée par l'indiscernabilité, qui va nous intéresser. Mais l'entropie dans tout ça ?

1.2 Définition de l'entropie statistique, propriétés

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 introductif : le billet sous un siège d'amphi

✈ Rodney

☹ vite

- A rajouter si on a le temps
- la ça va être chaud
- mais dommage parce que c'est cool

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 λ définie positive dépend du domaine d'application (théorie de l'information ou thermodynamique statistique).

(exemple processus binaire si le temps)

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 $S(P_1, P_2, \dots, P_N) \leq S(\frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N})$

Démonstration par la méthode des multiplicateurs de Lagrange 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 maximum $\frac{\partial^2 F}{\partial^2 P_i} < 0$

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

1.3 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 $N_+ = N_-$

On a introduits de nouveaux concepts et postulats qui semblent cohérents et permettent une description probabiliste de l'entropie. C'est un véritable saut conceptuel, et que Ludwig Boltzmann a eu du mal à défendre dans les années 1870 alors que l'hypothèse atomique n'était encore que spéculative. On va voir comment ces outils permettent cependant de retrouver des résultats et d'expliquer des résultats connus de thermodynamique classique.



2 Liens avec la thermodynamique classique

2.1 Température

On considère deux sous-systèmes S1 et S2, dont l'union S est isolée. ils sont en contact thermique et échangent donc de l'énergie sous forme de chaleur. Leur union S est isolée, donc une énergie U fixe. Cependant, U1 et U2 varient avec $U_2 + U_1 = U$.

Pour une énergie U1 dans S1, on a $\Omega_1(U_1)$ micro-états accessibles dans S1 et $\Omega_2(U - U_1)$ dans S2.

Pour une répartition donnée d'énergie, on a donc nombre total de micro-états : $\Omega = \Omega_1(U_1)\Omega_2(U - U_1)$. L'entropie totale du système est donc $S = k_B \ln \Omega_1(U_1) + k_B \ln \Omega_2(U_2) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$. En passant par la notion de micro-états, on retrouve bien l'extensivité de l'entropie. (dessin)

A l'équilibre, le système va se trouver dans son état d'entropie maximale par rapport à toutes les variables libres, telles que U1.

$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1}$, et donc $\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = -\frac{\partial S_2}{\partial U_1}$. On définit la température $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$. A l'équilibre, on retrouve donc bien la température thermodynamique : $dU = T dS$ à V, N fixé.

2.2 Retour sur le gaz parfait

En coordonnées (T, V), on a vu que la différentielle de l'entropie du gaz parfait contenu dans un récipient à l'équilibre de volume V, isolé pouvait se mettre sous la forme :

$$dS = nR \left[\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right] \quad (1)$$

On notera qu'on est repassé dans une description microcanonique, à (U, V, N) sont fixés à l'équilibre. Nombre d'états accessibles : on a N molécules, sans interactions en dehors de collisions élastiques. On peut donc décomposer le nombre de micro-états accessibles sous la forme

$$\Omega = Cte f(V)g(U) \quad (2)$$

et il vient

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln f(V) + k_B \ln g(U) + cte \quad (3)$$

Influence de la contrainte sur le volume :

On va dire qu'une particule occupe un volume b_0 . La probabilité de la trouver à un endroit est donc $\frac{b_0}{V}$. Le nombre d'états accessibles pour une particule quelconque est proportionnel à $\frac{V}{b_0}$ et donc au volume. Alors en considérant les N particules,

$$f(V) = Cte V^N \quad (4)$$

On a donc bien, en remettant Ω dans le log, $\Delta S = Cte + \ln V$

2.3 Détente de Joule-Gay Lussac et irréversibilité

On va s'intéresser à la détente de Joule Gay Lussac : animation pour la description, double le volume !

https://phet.colorado.edu/sims/html/gas-properties/latest/gas-properties_en.html?fbclid=IwAR13ZLcvX_Vb_-xe29g7xm76lFBH2eDotvp8Pp6AD0tC-ADADvfmNiss_s0.

Préciser que c'est une détente adiabatique dans le vide.

Calcul classique (en utilisant la formule "connue" du 2.2) : $\Delta S = nR \ln 2$

Faire le calcul phystat avec dénombrement, c'est la même : on vient de montrer que Ω est en V^N .

On a donc $\Delta S = k_B (\ln \Omega(2V) - \ln \Omega(V)) = Nk_B \ln 2 = nR \ln 2$

Réversibilité : La probabilité de retour à l'état initial est de $(\frac{V_1}{V_1+V_2})^N$. Pas le temps ! Le comportement irréversible n'est pas impossible il est juste infiniment peu probable.

3 Applications et paradoxes

3.1 Système à deux niveaux : le cristal paramagnétique

On reprend notre cristal paramagnétique, caractérisé par une certaine aimantation M , nombre N de particules. Il est soumis à un champ B constant, on a donc une énergie interne de $U - M \cdot B = \text{Cte}$.

Nos ingrédients : $M = \mu_B(2N_+ - N)$, $S = -Nk_B(c \ln c + (1-c) \ln(1-c))$, et $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$. It's all coming together.

Le calcul détaillé se trouve partout, le but du jeu est d'arriver à :

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu_B B} \ln \frac{c}{1-c} \quad (5)$$

et enfin :

$$M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Le calcul complet est plutôt long, demande de jouer un peu avec les dérivées et les exponentielles. A adapter selon le temps qu'il reste.

Régime haute température : on retrouve la loi de Curie. Susceptibilité en $1/T$.

3.2 Paradoxe de Gibbs : Entropie de mélange et indiscernabilité

On prend deux compartiments identiques de volume B , l'un composé d'un gaz 1 l'autre d'un gaz 2. On enlève la cloison. Comme il n'y a pas d'interaction, le gain d'entropie est équivalent à celui de 2 détentes de Gay-Lussac. On a donc un gain d'entropie de $2Nk_B \ln 2$.

Maintenant imaginons que ces deux gaz soient identiques, on attendrait un gain entropique identique. Cependant enlever la cloison ne change rien au nombre de micro états accessibles !

Voir la biblio pour une description complète, mais le II a posé toutes les bases à sa compréhension !

Il faut prendre en compte l'indiscernabilité.

3.3 Démon de Maxwell et principe de Landauer

Lien vers l'animation marrante :

http://fab.cba.mit.edu/classes/864.20/people/eyal/maxwell_demon.html?fbclid=IwAR0403zbn15pGxDwJ1oNagewtazR

Le démon ouvre ou ferme une cloison de façon à faire passer les molécules "rapides" du gaz d'un côté de la cloison, les "lentes" de l'autre côté. Le gaz passe ainsi d'un état de haute entropie à un état de basse entropie (chaud et froid séparé), en apparence violation du second principe.

Pour résoudre le paradoxe, il faut prendre en compte le démon : le système thermodynamique à considérer est la somme gaz + démon.

Le démon mesure de l'information, puis l'efface pour obtenir un cycle thermodynamique complet (retour à l'état initial où le démon ne "sait" rien du système). Deux possibilités : soit la mesure, soit l'effacement compense la diminution d'entropie dans le gaz. La mesure peut participer à cela (cf Perez), mais on peut imaginer des processus de mesure réversibles (merci Charles Bennett). C'est donc le principe de Landauer qui exorcise le démon de Maxwell : pour un système à une température T donnée, l'effacement d'un bit d'information nécessite au minima une énergie de $k_B T \ln 2$, ce qui compense parfaitement la diminution d'entropie dans le gaz ! Et ça se montre expérimentalement et numériquement en modélisant un bit de mémoire par un double puits de potentiel.

Conclusion

L'entropie statistique permet une interprétation microscopique de l'entropie thermodynamique. Elle mesure notre manque d'information sur le micro-état dans lequel se trouve le système.

4 Questions

- Sur notre modèle de cristal paramagnétique : est-ce que les spins s'orientent de manière aléatoire ? (Oui) Est-ce que ce modèle est utilisé concrètement ? (Bof) Quand est-ce qu'il fonctionne ? Réalisme des valeurs d'énergie possible (seulement deux valeurs) ? Quelle hypothèse nous permet de négliger les effets quantiques du cristal ?
- Nom d'autres modèles sur réseau ? Leur différence avec celui-ci ? Ising, interactions entre les spins
- Sur la discernabilité : qu'est-ce que c'est ? Est-ce qu'elle dépend de l'observateur ? Si l'observateur ne voit pas qu'une particule est rouge et l'autre bleue par exemple ?
- Ordre de grandeur de k_B ? De $k_B T_{\text{amb}}$?
- Pourquoi l'approche probabiliste a un sens dans la vraie vie ? Les grandeurs évoluent vite et donc "se moyennent toute seules"
- Sur l'ergodicité : c'est quelle hypothèse ? Est-ce qu'on en a rigoureusement besoin ? La pseudo-ergodicité suffit.
- Est-ce que l'additivité de l'entropie se démontre ? Faire la démo dans l'ensemble microcanonique.
- Autres ensembles que l'ensemble microcanonique ? Différences ? Sont-ils équivalents ? Expression de l'entropie dans l'ensemble canonique ? (démo à partir de l'expression de Shannon) Définition de T dans l'ensemble canonique du coup ?
- Comment expliquer facilement à un élève l'additivité de l'entropie et sa maximisation ?
- Commenter les macroétats extrêmes du cristal paramagnétique ($M = \pm N\mu B$, où $S = 0$) : un seul microétat associé donc $S=0$.
- Sur la détente de Joule-Gay-Lussac : si à la place d'enlever d'un coup la séparation on la recule de manière quasistatique, qu'est-ce qui change ? Au niveau de S rien (fonction d'état), si on veut récupérer du travail par exemple c'est plus subtil
- Commenter le caractère de fonction d'état de l'entropie dans le cadre de la théorie de l'information.
- Comme S définit une irréversibilité, est-ce qu'on la lie à une brisure de symétrie ? Quelle est la grandeur conservée associée ?