

# LP

9 juin 2022

**Niveau : MP**

**Commentaires**

**Prérequis**

- Premier et Second principes de la thermodynamique

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Approche macroscopique</b>	<b>1</b>
1.1	Thermodynamique classique	1
1.1.1	Postulat fondamental	1
1.1.2	Cas des réservoirs, notion de potentiel thermodynamique :	2
<b>2</b>	<b>Entropie statistique</b>	<b>2</b>
2.1	Ensemble microcanonique	2
2.2	Ensemble canonique	3

## Introduction

Entropie : notion centrale pour la thermo, Clausius (1860) macro, Boltzman, quelques années plus tard, statistique. On va faire un approche historique, utiliser l'entropie thermo classique puis voir la version de Boltzman pour version statistique.

## 1 Approche macroscopique

### 1.1 Thermodynamique classique

#### 1.1.1 Postulat fondamental

On va commencer par introduire les variables d'états primitives :  $U, V, N$   
Primitive car c'est elles qui permettent de déduire le postulat fondamental de la thdyn.

#### Définition : Postulat fondamental

Pour un système isolé, il existe une fonction d'état  $S(U, V, N)$  possédant les propriétés suivantes :

- Sous l'effet du retrait d'une contrainte,  $S$  ne peut qu'augmenter.
- A l'équilibre,  $S$  est maximale.
- $S$  est positive.
- $dS/dU|(V, N) > 0$
- Additive et extensive.

On a pour un système fermé isolé :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} > 0 \text{ et } \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} > 0$$

**Etude de la détente de JGL :** ... V maximise S. Or  $\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$  et avec loi des gaz parfaits, lien entre P/T et V. Premier exemple d'une transformation irréversible (entropie a augmenté).

**Cas du contact thermique :** Deux systèmes (N,V,U)<sub>1</sub>, (N,V,U)<sub>2</sub>. Paroi rigide, imperméable mais conductrice d'énergie thermique.

On utilise l'additivité de l'entropie pour dire que  $U = U_1 + U_2$  constante (système total isolé) et  $S = S_1(U_1) + S_2(U - U_1)$ . On a donc la même relation pour les dérivées par rapport à  $U_1$ , et variation de  $U_1 = -$  variation de  $U_2$ , donc égalité des températures.

**On peut faire pareil avec une paroi mobile calorifugée**

Donc on peut bien parler des systèmes isolés, mais ce n'est pas le cas pour la plupart des systèmes, on est souvent en contact avec un réservoir.

### Transition

Donc on peut bien parler des systèmes isolés, mais ce n'est pas le cas pour la plupart des systèmes, on est souvent en contact avec un réservoir.

### 1.1.2 Cas des réservoirs, notion de potentiel thermodynamique :

On considère un système A entouré d'un réservoir {ext}  $P_0, T_0$ . Le système total {A + ext} est isolé donc on peut parler d'entropie totale du système.

On a  $S_{tot} = S + S_{ext}$ ,  $U_{tot} = U + U_{ext} = \text{cst}$ ,  $V_{tot} = V + V_{ext} = \text{cst}$ .

On étudie la variation d'entropie du système total. On a  $dS_{ext} = \frac{1}{T_0} dY_{ext} + \frac{P}{T} dV_{ext}$

Et  $-T_0 dS_{ext} = dU + P_0 dV$  Soit :  $-T_0(dS_{ext} + dS) = dU + P_0 dV - T_0 dS \leq 0$

Alors on peut définir un potentiel thermodynamique pour le système :  $d\phi^* = dU + P_0 dV - T_0 dS$ , on a  $\phi^*$  potentiel thermodynamique.

### Définition :

Un potentiel thermodynamique c'est une fonction qui ne peut que diminuer et qui sera minimal à l'équilibre.

Pour S et V constantes : U est un PT

V cst + thermostat :  $F^* = U - T_0 S$  PT

Pressostat + thermostat :  $G^*$  est PT.

Par exemple : la transition ferropara, on minimise  $F^*$ .

L'interaction domine dans l'influence sur l'énergie U, à énergie faible, l'énergie interne domine dans F, donc on doit minimiser l'énergie interne, donc aligner les spins. à température élevée, terme entropique domine et demande de désordonner le système, de l'homogénéiser, ce qui se fait pas l'absence d'ordre dans les moments magnétiques, d'où l'absence d'une aimantation globale.

### Transition

L'idée d'entropie reste floue, semble caractériser l'ordre mais pas précisément.

## 2 Entropie statistique

On définit les microétats par leurs probabilité  $p_i$  et l'entropie comme la fonction  $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$

### Remarque

Les bonnes propriétés

### 2.1 Ensemble microcanonique

Système isolé, système macroscopique avec  $\Omega(U, V, T)$  microétats.

On peut faire l'approximation que tous les microétats sont équiprobables.  $p_i = \frac{1}{\Omega}$  et alors  $S = k_B \ln \Omega$

Retour sur JGL : doubler la taille du système : pour chaque particule on double le nombre de positions possibles, donc sur  $N$  particules on multiplie le nombre de microétats par  $2^N$ , alors  $\Delta S = k_B N \ln 2$  ce qui ramène à l'expression précédente.

On peut réécrire la différentielle de l'entropie comme somme de dérivées partielles. [le faire]

Retraiter le contact thermique

## 2.2 Ensemble canonique

On part du microcanonique vers le canonique. On retrouve que  $F$  est le potentiel thermodynamique à minimiser pour avoir le microétat le plus probable.

Pour le ferro-para : la maximisation se fait clairement avec le nombre de microétats.

## Conclusion

Les deux approches sont très semblables et on peut faire des liens assez directs entre elles,

### Message clé

le message est

## Compléments

### Questions

- **Sur les prérequis, quel énoncé pour les premiers principes ?** Clausius et présente Boltzman dans la leçon.
- **Quand pendant l'année ?** Fait le lien MPSI MP pour la thermo, à placer après la physique statistique.
- **Pourquoi niveau MP plutôt que L3 ?** On perd la thermo classique, leçon difficile à accorder car on voit jamais les deux aspects dans la même année.
- **Ferro-para, transition de phase, vu en MP ?** Dans le contexte c'est acceptable, pas vu les calculs mais ici donne un bon exemple, illustrable. **Faire la transition avec du feu et un clou.**
- **Quel modèle utilisé pour ferro para ? Ising ?** Dans le cristal, une direction privilégiée. Le modèle d'Ising ne se fait qu'à deux niveaux. Besoin de l'interaction spin orbite avec spins dans deux directions possibles. Spins à 3D : modèle d'Heisenberg.
- **Propriété d'additivité de l'entropie ?** En négligeant l'interaction entre les particules du système. **Lesquelles ?** Non conservatives, à distance, toutes les interactions qui vont donner lieu à un terme énergétique qui n'est pas extensif. Par exemple les interactions de paires à longue portée sont en  $N^2$
- **C'est quoi l'extensivité ?** C'est pas exactement la même chose selon les livres, l'hypothèse d'extensivité est qu'en multipliant la taille du système, on multiplie d'autant la fonction. Un peu comme une additivité sur lui même.
- **Différentielle totale exacte, hypothèse pour la faire sur S ?** Comme montrer que la fonction est dérivable selon toutes les variables. **C'est pas doublon avec l'aspect fonction d'état ?** NF ne dit pas qu'elle est une variable d'état, c'est une conséquence de cette hypothèse notamment.
- **Les dérivées sont strictement positives, vrai ?** Système à température négatif bref et métastable pour des systèmes compliqués de spin, on ne va pas pouvoir définir une température facilement. Exemple : passer d'un état avec tous les spins alignés dans un champ magnétique dans une même direction, si on inverse le champ magnétique, on trouve température négative.
- **Différence entre système avec température négative et systèmes étudiés dans la leçon ?** *pas le fait qu'ils sont hors équilibres.* **Pour le système de spin, on augmente l'énergie et ça fait quoi à l'information ?**
- **Différence gaz parfait et Van Der Waals ?** Terme de volume et terme de pression ajoutent
- **Modèle de VdW peut prédire les transitions de phase**
- **Loi de Laplace ?** Différence de pression au niveau d'une interface. Se démontre avec le potentiel enthalpie libre.

- **Desordre ?** CLausius. Non, quantifie le manque d'information. Par exemple, pleins de microétats donne pas beaucoup d'info. Desordre très subjectif.
- **Deux versions de l'entropie statistiques ? Celle avec la proba et celle avec les nombres de microétats.** Laquelle vient de Boltzman ? Celle avec le nombre de microétats.
- **Que dit le théorème H ?** Pour un système isolé
- **Pour un système très froid, quantique, ces hypothèse fonctionnent elles ?**
- **Hypothèse de chaos moléculaire c'est quoi ?**
- **Pour JGL en statistique : hypothèse derrière l'augmentation du nombre de positions.** On a bien doublement des positions mais pour il faut bien faire attention au fait que les vitesses possibles ne changent pas grâce à la conservation de l'énergie interne.
- **Limite thermodynamique, on en a pas parlé.** Besoin d'un nombre suffisamment grand, en réalité on ne mesure que les moyennes temporelles, alors qu'en calcul on fait des moyennes statistiques. On a donc besoin de l'hypothèse ergodique. Attention, pas une propriété du nombre de particule.
- **La limite thermo c'est quoi ?** Nombre suffisamment grand, pour que les contributions en  $\Delta U$  soient négligeables.

## Commentaires

- Pas mal de mentionner l'ergodicité, nécessaire.
- Pour valider l'ergodicité, on peut par exemple considérer que tous les états ont été explorés, donc ça demande un petit temps déjà.
- Si tu pars d'un état aléatoire d'un hamiltonien il a des chances que la projection de l'état soit sur tous les états propres...
- Plutôt passer en L3
-