
LP 2020 : ENTROPIE STATISTIQUE

Niveau

L3

Pré-requis

— Notion de spin et de moment magnétique

Commentaires du jury

—

Bibliographie

— Physique statistique DGLR

Expériences

—

Table des matières

1	Description probabiliste et entropie statistique	2
1.1	micro-états, macro-état	2
1.2	Indiscernabilité	2
1.3	Physique statistique et probabilité	2
1.4	Expression de l'entropie statistique	3
2	Lien avec la thermodynamique classique	4
2.1	Système isolé et postulat fondamental	4
2.2	Interprétation	5
2.3	Retour sur le gaz parfait	5
2.4	Détente de Joule-Gay-Lussac et irréversibilité	5
3	Application et paradoxe	5
3.1	Système à deux niveaux	5
3.2	Paradoxe de Gibbs	6
3.3	Bonus : Démon de Maxwell	6
4	Conclusion	6

Introduction

Pourquoi a-t-on besoin de parler de statistique ?

1 cm³ d'air contient 3×10^{19} particules (dans les CNTP). Chacune de ces particules possède 6 degrés de liberté (position et vitesse, à 3D). Déterminer une condition initiale demande une quantité d'information effroyable alors prédire son évolution à l'aide des lois de la mécanique semble une tâche impossible. Nous allons devoir trouver un cadre d'étude qui nous permettent de comprendre la physique de ce qu'il se passe sans décrire l'évolution particulière de chaque particule. Nous allons devoir faire de la statistique : de la Physique statistique ! pour en déduire des propriétés macroscopiques du système.

1 Description probabiliste et entropie statistique

1.1 micro-états, macro-état

On part d'un exemple : le cristal paramagnétique. On l'assimile à un réseau 2D (pour le dessin) carré de N atomes portant chacun un spin. On suppose pour simplifier que le spin peut prendre uniquement 2 valeurs schématisées par \uparrow et \downarrow . On peut s'intéresser à 2 grandeurs :

- macroscopiquement, le cristal est caractérisé par un moment magnétique \mathbf{M} .
- microscopiquement, on peut regarder les atomes un à un et dénombrer les atomes \uparrow et les atomes \downarrow .

On voit clairement que la donnée de chacun des spins permet de remonter à \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \sum_{\text{spins } \uparrow} \vec{\mu}_B - \sum_{\text{spins } \downarrow} \vec{\mu}_B$$

Micro-état : un micro-état est la donnée de tous les degrés de liberté du système. Pour le cristal, c'est la donnée de quels atomes sont \uparrow et quels atomes sont \downarrow . Pour le centimètre cube, c'est la donnée de l'impulsion et de la vitesse de toutes les particules ; un micro-état correspond donc à un point de l'espace des phases, et l'évolution du système donnera une trajectoire de l'espace des phases.

On en compte 2^N pour le cristal.

On l'a vu, un micro-état donne une valeur de \mathbf{M} ; cependant, plusieurs micro-états donnent la même valeur. On dit que l'on observe un macro-état du système : un macro-état est la donnée des variables macroscopiques caractérisant le système. Pour le cristal, N et \mathbf{M} sont suffisantes pour caractériser un macro-état.

On voit bien que le nombre de micro-états est plus grand que le nombre de macro-état. On peut se poser la question de combien micro-états sont possibles pour un macro-état donné ?

On a $\mathbf{M} = \vec{\mu}_B(N_\uparrow - N_\downarrow) = \vec{\mu}_B(2N_\uparrow - N)$

Pour avoir \mathbf{M} , il faut orienter N_\uparrow spins vers le haut : on a $\Omega = \binom{N}{N_\uparrow}$ possibilités.

1.2 Indiscernabilité

Il y a un aspect que l'on n'a pas mentionné. Si je choisis 2 atomes \uparrow parmi les N_\uparrow et que je les échange, ça ne change pas \mathbf{M} . Mieux encore, je suis incapable de différencier le micro-état avant l'échange du micro-état après l'échange. On dit que les atomes constituant le cristal sont indiscernables.

Un autre exemple : on considère 2 particules \bullet et \bullet à placer séparément dans deux boîtes. On arrive à distinguer les deux particules, on a donc 2 possibilités : $\bullet | \bullet$ et $\bullet | \bullet$. Mais si les 2 particules ont la même couleur : une seule possibilité : $\bullet | \bullet$.

On voit que lorsqu'on n'arrive pas à discerner les particules, le nombre de micro-états change. On parle de **particules discernables** (\bullet et \bullet) ou de **particules indiscernables** (\bullet).

1.3 Physique statistique et probabilité

On a vu que la valeur de \mathbf{M} pour le cristal paramagnétique est obtenue en faisant la moyenne des moments magnétiques de chaque atome. En réalité, au cours du temps, la valeur individuelle de chaque spin fluctue à cause de l'agitation thermique, même à l'équilibre. Mais alors comment trouver \mathbf{M} ? En pratique, on mesure une valeur au cours du temps, et on obtient une valeur moyenne qui masque ces fluctuations. C'est une moyenne temporelle, physiquement accessible.

On peut prendre une autre approche : pour une valeur de \mathbf{M} donnée, on peut regarder tous les micro-états qui donnent cette valeur aux fluctuations près (on parle de micro-états accessibles), et calculer la moyenne sur tous ces micro-états. On parle de moyenne d'ensemble. C'est cette moyenne que l'on utilise pour faire les calculs (on prend les micro-états accessibles par le système et on calcule une valeur moyenne de \mathbf{M}). Mais alors, comment faire le lien entre ces deux moyennes ?

En physique, on se retrouve contraint-es à formuler l'hypothèse ergodique : ces 2 moyennes sont équivalentes.

$$\underbrace{\langle X \rangle_{\text{micro-états}}}_{\text{Moyenne du modèle}} = \underbrace{\langle X \rangle_t}_{\text{Moyenne physiquement accessible}}$$

On fait cette hypothèse en physique car... on n'a pas le choix ! Cela revient à considérer qu'au cours du temps, le système explore tous les micro-états possibles.

On voit tout de suite une limitation de l'hypothèse : dans le cas du gaz, le nombre de micro-états est infini ! Le système ne peut explorer tous les états possibles en un temps fini. On fait l'hypothèse pseudo-ergodique : en un temps fini (raisonnable), le système passe aussi près que l'on veut de tous les micro-états accessibles.

C'est cette hypothèse qui justifie l'utilisation des statistiques pour modéliser des systèmes.

1.4 Expression de l'entropie statistique

L'utilisation de macro état et les limitation de mesure, entraîne que l'on a un manque d'information sur les système. On veut créer un outil qui quantifie ce manque d'information.

Pour cela on peut faire un jeu : si on considère un amphi et que je vous dit j'ai mis un billet sous un des sièges. Je vais quantifier le nombre d'information qu'il vous manque par le nombre de question que vous devais poser pour le trouver sachant que je ne répond que par oui ou non. La méthode la plus efficace et la dichotomie : vous demander d'abord dans la moitié haute, puis dans la moitié de la moitié etc... Si il y avait $\Omega = 2^N$ siège, il faudra poser N questions, donc $\ln_2(\Omega)$... On peut donc mesurer le manque d'information que l'on a par le nombre de questions à poser pour trouver le billet. A partir de là, on peut associer une quantité d'information à la donnée "le billet est dans le i^e rang". Et ainsi, on peut calculer l'information moyenne associée à l'information "le billet est dans le i^e rang" en pondérant par le nombre de siège dans chaque rang. La moyenne du manque d'information est l'entropie !

C'est très stylé mais ça risque d'être chaud time...

On peut aussi voir l'entropie comme la quantité d'information par unité de signal : pour une langue, on mesure la quantité d'information transmise par mot. Fun fact : toutes les langues diffusent à peu près la même quantité d'information par unité de temps. Mais l'italien a une forte entropie : il faut, en moyenne, plus de mots pour exprimer une idée que dans une autre langue. En conséquence, les italien-nes parlent vite...

En tout cas cela nous permet d'intuiter une forme pour cette fonction pour un système d'univers Ω avec les probabilité p_i associées à chaque évènement (tel que $\sum p_i = 1$) :

$$S_h = -\lambda \sum_i p_i \ln(p_i)$$

Cette fonction est définie à une constante λ près : cette constante dépend du domaine d'utilisation. Elle vaut k_B en thermodynamique et a la dimension d'une énergie par kelvin. En théorie de l'information, elle vaut $1/\ln(2)$ et est sans dimension.

Cette fonction on va l'appeler entropie statistique de Shannon (1948). Elle mesure le manque d'information. C'est la seule fonction à vérifier simultanément les propriétés suivantes :

- $S \geq 0$
- S est minimale (et nulle) lorsqu'un des événements est l'évènement certain. En effet, on est certain-e du résultat si un évènement est certain : le manque d'information est nul.
- Symétrie : $S(E_1, E_2, \dots, E_n) = S(E_2, E_1, \dots, E_n)$
- $S(E_1, \dots, E_n, \emptyset) = S(E_1, \dots, E_n)$: le fait de prendre ou non en compte un évènement impossible ne change pas le manque d'information.
- Additivité : $S(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n) \geq S(p_1, \dots, p_n) + S(q_1, \dots, q_n)$, ou encore "l'entropie du système double est le double de l'entropie du système simple". Le cas d'égalité correspond à des événements indépendants.

- S est maximale lorsque tous les événements sont équiprobables : on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. On veut maximiser la fonction $S(p_1, \dots, p_n)$ avec la contrainte $\sum_i^N p_i = 1$. Cela revient à maximiser :

$$F(p_1, p_2, \dots, p_n) = S - C \left(\sum_{i=1}^N p_i - 1 \right)$$

Alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial p_i} = 0 &\implies -k_B(\ln(p_i) + 1) - C = 0 \\ &\implies p_i = e^{-1-C/k_B} = \text{cste} \end{aligned}$$

On vérifie la condition sur la dérivée seconde...

Tout ça c'est joli, mais à quel moment on fait de la thermo ?

2 Lien avec la thermodynamique classique

Première étape : se rapprocher de ce dont on a parlé au début : les micro-états.

2.1 Système isolé et postulat fondamental

Définition : Un système isolé est un système qui échange ni énergie ni matière avec l'extérieur.

Le meilleur candidat à un système isolé qu'on connaisse aujourd'hui est l'univers. C'est toutefois un postulat.

POSTULAT FONDAMENTAL DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE
 Dans un système isolé à l'équilibre, les micro-états sont équiprobables.

Ce postulat est justifié par l'hypothèse ergodique (formulée dans sa première version historique par Ludwig van Boltzmann en 1871).

En conséquence, si le système considéré a accès à Ω micro-états, la probabilité de chacun d'eux sera $1/\Omega$. Dans le cas du cristal paramagnétique à N atomes, de moment total \mathbf{M} ,

$$\begin{aligned} P_l &= \begin{cases} 1/\Omega & \text{si } \mathbf{M}_l = \mathbf{M} \text{ et } N_l = N \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \\ \implies S &= -k_B \sum_{l=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \\ \implies &\boxed{S = k_B \ln \Omega} \end{aligned}$$

Cette formule est la (fameuse) formule de Boltzmann, gravée sur sa tombe.

Application : (encore) le cristal paramagnétique

Bon honnêtement ya tellement de trucs dans cette leçon y'aura pas le temps de tout faire

On a $\Omega = \binom{N}{N_\uparrow}$

En posant $C = N_\uparrow/N$ et en calculant, on montre : $S = Nk_B[C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C)]$

Et on retrouve l'extensivité de S!!

Application 2 : extensivité dans le cas général

On considère 2 systèmes Σ_1 et Σ_2 isolés, à l'équilibre, ayant accès à Ω_1 et Ω_2 micro-états. Les 2 systèmes ont chacun une entropie : $S_i = k_B \ln \Omega_i$. On réunit les 2 systèmes en un système isolé et on attend que l'équilibre se fasse. A chaque micro-état de Σ_1 correspond Ω_2 micro-états pour Σ_2 . Le nombre total de micro-états du système ainsi formé est : $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$. L'entropie associée est alors $S = k_B \ln(\Omega_1 \times \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$.

On se rapproche mais on est encore loin de la thermo classique. Essayons d'interpréter l'entropie pour nous aider...

2.2 Interprétation

On reprend l'union de 2 systèmes. C'est l'énergie interne de chaque système qui fixe le nombre de micro-états accessibles : $\Omega_i(U_i)$. En notant U_1 et U_2 l'énergie des 2 sous-systèmes, on a : $U_1 + U_2 = U$ et $U_2 = U - U_1$. A l'équilibre, S est maximale par rapport aux variables du système, notamment U_1 :

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 &\implies \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = 0 \\ &\implies \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2}\end{aligned}$$

On définit alors la température thermodynamique comme $1/T_i^* = \frac{\partial S_i}{\partial U_i}$. Il vient $T_1^* = T_2^*$: à l'équilibre, les 2 systèmes ont la même température !

2.3 Retour sur le gaz parfait

En thermodynamique classique, la différentielle en variables (T, V) de l'entropie d'un système isolé a pour expression, dans le cas d'un gaz parfait de coefficient γ :

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

Or, à V fixé, une particule a une probabilité b_0/V de se trouver dans un volume b_0 . En fixant b_0 à la taille de la particule, le nombre de micro-états possibles pour cette particule est $\Omega_1 = \frac{V}{b_0}$. Pour N particules identiques, $\Omega_N = \left(\frac{V}{b_0}\right)^N$. D'où $S = Nk_B \ln \frac{V}{b_0}$ et $dS = k_B N \frac{dV}{V}$.

On retrouve donc la même notion de volume qu'en thermodynamique classique !

2.4 Détente de Joule-Gay-Lussac et irréversibilité

Animation Avec le résultat $\Omega_N \propto V^N$, on montre qu'à partir d'un volume V de gaz qu'on détend de manière adiabatique dans le vide à $2V$, le nombre de micro-états passe de Ω_N à $2\Omega_N$, donc $\Delta S = nR \ln 2$.

En thermodynamique classique, à partir de la différentielle écrite plus haut, on aboutit à : $\Delta S = nR \ln 2$. On retrouve les mêmes expressions.

Réversibilité : si on veut retrouver toutes les particules dans la partie gauche de l'enceinte, il faut que chaque particule se trouve dans l'enceinte de gauche. Pour chacune, cet événement arrive avec une probabilité $1/2$. Pour N particules, la probabilité est de $(1/2)^N$. **Application numérique** : pour $V = 1 \text{ cm}^3$ d'air, $N = 3 \times 10^{19}$ molécules donc la probabilité est infime (le calcul donne 0). Il faudrait attendre un temps très long, comparable à l'âge de l'univers (Vraiment ?) pour voir cet événement arriver.

On a vu que la notion d'entropie que l'on a développée permet de retrouver les résultats obtenus en thermodynamique classique : ouf ! Cependant, cette nouvelle vision des choses donne lieux à de meilleures interprétations.

3 Application et paradoxe

Va falloir faire un [des] choix...

3.1 Système à deux niveaux

On peut terminer sur le cristal paramagnétique. On le soumet à un champ \mathbf{B} constant, ce qui apporte une contribution d'énergie interne de $U = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = \text{cste}$. On cherche à déterminer l'expression de la température d'équilibre T^* ($C = N\uparrow/N$) :

$$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial S}{\partial C} \times \frac{\partial C}{\partial U}$$

Or,

$$\begin{aligned}U &= -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} \\&= -B\mu_B(2N - N_\uparrow) \\&= -\mu_B BN(2C - 1) \\ \implies \frac{\partial U}{\partial C} &= -2\mu_B BN \\ \implies \frac{1}{T^*} &= \frac{-Nk_B}{2\mu_B BN} (\ln C + 1 - \ln(1 - C) - 1) \\ &= \frac{-k_B}{2\mu_B B} \ln\left(\frac{C}{1 - C}\right)\end{aligned}$$

Cela permet d'accéder à \mathbf{M} via l'expression $M = \mu_B N(2C - 1)$, qui donne C en fonction de M . Reste à inverser la formule.

$$\begin{aligned}M &= N\mu_B \text{th}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \\ &\approx \frac{N\mu_B^2 B}{k_B T}\end{aligned}$$

On retrouve la loi de Curie à haute température avec la susceptibilité $\chi_m = \frac{\partial M}{\partial B}$ en $1/T$.

3.2 Paradoxe de Gibbs

Animation bof L'indiscernabilité compte. On considère 2 gaz 1 et 2 séparés par une cloison (infiniment fine) dans une enceinte de volume V . Lorsque l'on retire la paroi, chaque gaz a accès à deux fois plus de micro-états, donc chaque gaz gagne l'entropie $nR \ln 2$. Le gain total est de $2nR \ln 2$ pour le système constitué des 2 gaz. On imagine maintenant que les gaz sont identiques. On devrait arriver à la même conclusion, mais la présence de la cloison ne modifie pas le nombre de micro-états accessibles... L'entropie est-elle inchangée, ou augmente-t-elle ?

Lorsque l'on échange 2 particules de gaz identiques, le micro-état est inchangé : les particules sont indiscernables ! Le nombre de micro-états à prendre en compte est donc $\Omega/N!$: on divise par le nombre de permutation. Si échanger 2 particules entre les 2 cotés de l'enceinte ne change rien au micro-état, on comprend alors que la différence d'entropie sera nulle.

On résout alors le paradoxe en disant que lorsque l'on retire la paroi, le système ne gagne pas d'entropie dans le cas de particules similaires.

3.3 Bonus : Démon de Maxwell

Principe :

On considère un gaz dans deux boîtes. Entre ces deux boîtes il y a une porte qui est commandée par un petit démon. Le démon, mesure la vitesse des particules qui arrivent sur la porte et ouvre très rapidement la porte de sorte de faire passer les particules lente à droite et les rapide à gauche. De cette manière la boîte de gauche se réchauffe et celle de droite se refroidit. On a une violation apparente du second principe.

Pour lever le paradoxe, il faut prendre en compte le Démon comme un système thermodynamique. Le démon, acquiert de l'information (mesure) ouvre ou non la porte et efface l'information. C'est effacer l'information qui compense l'entropie du gaz : principe de Landauer. Effacer un bit d'information requiert $k_B T \ln(2)$.

4 Conclusion

Dans cette leçon nous nous avons établie les bases de la physique statistique : En effet, en partant du constat que nous ne pouvons pas connaître parfaitement un système thermodynamique à cause de l'énormité du nombre de ses constituants, nous nous sommes tournés vers une description, statistique.

L'entropie, qui en thermodynamique classique apparaît comme un outil *ad hoc* pour décrire des systèmes est justifié par une approche statistique, comme une quantification du manque d'information d'un système.

Cette approche nécessite d'être rigoureux sur les systèmes que l'on considère. Elle a posé beaucoup de problèmes et de paradoxe comme celui de Gibbs ou le démon de Maxwell.