

**Titre : Approche statistique de l'entropie**

**Présentée par :** Julie Corjon

**Rapport écrit par :** Rémy & Julie

**Correcteur :** Jean-Noël AQUA

**Date :** 28/04/2020

**Bibliographie de la leçon :**

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
[1] Thermodynamique 1 <sup>ère</sup> et 2 <sup>ème</sup> année	S. Ollivier, H. Gié	Tec&Doc	1998
[2] Thermodynamique : Fondements et applications	Perez	7 <sup>ème</sup> édition	
[3] Poly de phy stat de Jules Fillette			
[4] Cours de PCSI à Stanislas <a href="http://www.armelmartin.mon-site-a-moi.fr/doc/cours/adoc_entropie_stat.pdf">http://www.armelmartin.mon-site-a-moi.fr/doc/cours/adoc_entropie_stat.pdf</a>	A. Martin		
[5] Cours de thermo <a href="http://pascale.et.vincent.bourges.pagesperso-orange.fr/coursthermo/chap5.htm">http://pascale.et.vincent.bourges.pagesperso-orange.fr/coursthermo/chap5.htm</a>	P. Bourges		
[6] Physique Statistique	Texier		

## Plan détaillé

### Niveau choisi pour la leçon : PCU

#### Pré-requis :

- Second principe de la thermodynamique
- Intérêt de la physique statistique
- Notion d'ensemble et de probabilités
- Échelle microscopique et macroscopique

#### **Plan :**

- I) Entropie statistique
  - a. Définition de micro et macroétat
  - b. Définition de l'entropie statistique
  - c. Entropie statistique pour un système isolé. Formule de Boltzmann
- II) Application à la détente de Joule Gay-Lussac
  - a. Position du problème
  - b. Calcul de l'entropie statistique
  - c. Interprétation physique
- III) Vers le 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique

#### **Introduction**

Annonce du niveau, des prérequis  
Annonce du plan

Second principe : admet l'existence de l'entropie sans lui donner un sens physique. On va s'intéresser à l'entropie statistique, qui est en fait la véritable définition de l'entropie.

#### **1.a) Intérêt : étude d'un grand nombre de particules via les probabilités**

Tout l'exemple est basé sur [1] p à

Définitions de micro et macro-états via un exemple : système fermé contenant  $N$  particules identiques  $M_i$  et une paroi amovible

2 états possibles : (g) ou (d)

Donnée de l'ensemble  $\{M_i, (g) \text{ ou } (d)\}$  pour  $i$  appartenant à  $[1, N]$  est le microétat.

Définition d'un microétat : le microétat d'un système physique est décrit par la donnée de l'état individuel de chacune des particules qui le constituent. ([4])

Un observateur a accès uniquement aux nombres de particules à gauche  $N_g$  et à droite  $N_d = N - N_g$ . Ainsi,  $N_g$  permet de caractériser le système : macroétat du système

Définition d'un macroétat : le macroétat est déterminé par la valeur des grandeurs macroscopiques décrivant le système à notre échelle de perception. Par exemple, pour un gaz ;  $P, V$  ou  $T$ . ([4])

L'information est une notion importante liée à l'entropie d'un système important : retour sur l'exemple dans le cas où  $N_d = 0$  ; il y a aucune information manquante. Dans ce macroétat, toutes les particules sont à gauche, le microétat est parfaitement connu.

Retour sur l'exemple pour le cas où  $N_g = N/2$  (autant de particules à droite qu'à gauche) : il existe un grand nombre de microétats accessibles. La moitié des particules est dans l'état (d), l'autre dans l'état (g),

mais quel est l'état d'une particule donnée ?

Considérons le cas de deux particules A et B :

- Macroétat :  $N_g = 2$  et 1 microétat (g) : les deux particules sont à gauche (équivalent au cas où  $N_g = 0$ )
- Macroétat :  $N_g = 1$  et 2 microétats (g) ou (d) : il manque de l'information.

TRA : on comprend bien que pour chaque macroétat, on va devoir prendre en compte la proba des différents microétats accessibles, et donc introduire l'entropie statistique.

### 1.b)

#### [2]p 279

L'entropie est définie comme  $S = -k_B \sum_k P_k \ln P_k$ , k désignant les microétats et  $P_k$  est la probabilité de chaque microétat accessible k.

Retour sur la constante de Boltzmann (valeur et unité). Cette constante est multiplicative et permet de faire coïncider dimensionnellement le S du second principe et le S de la statistique.

Unité de l'entropie ( $J.K^{-1}$ ).

#### Propriétés : [3]

- $P_k \leq 1$ , donc  $\ln(P_k) \leq 0$  donc  $S \geq 0 \Rightarrow$  ok, cohérent avec le second principe
- Cas d'égalité : si on connaît parfaitement le microétat du système, c-à-d qu'il existe k tel que  $P_k = 1$  et  $P_{i \neq k} = 0$ , alors  $S=0$ .
- Extensivité : Si le système est constitué de deux sous-systèmes différents indépendants : le nombre de microétats total est  $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$ , donc en basant au  $\ln()$  et en multipliant par  $k_B$ , on obtient  $S = S_1 + S_2$
- Plus on manque d'information sur le système plus l'entropie est grande (admis)

**1.c) [1] p230** Considérons un système à l'équilibre, fermé et isolé (hypothèses qui n'intervenaient pas dans la définition de l'entropie statistique donnée dans la partie précédente).

Étude dans l'ensemble microcanonique (important): variables E, V, N fixées

Hypothèse de Boltzmann : un système isolé atteint l'équilibre quand son entropie est maximale.

On pourrait montrer par des considérations mathématiques (à l'aide des multiplieurs de Lagrange, cf [6]) que cette hypothèse est équivalente au postulat suivant :

Postulat fondamental de la physique statistique : Pour un système isolé à l'équilibre, tous les microétats accessibles sont équiprobables.

Justification : on comprend bien qu'il n'y a pas de raison pour laquelle les microétats devraient avoir une proba différente alors que E, V et N sont identiques pour tous.

Donc  $P_k = 1/\Omega$  où  $\Omega$  est le nombre de microétats accessibles.

Ainsi, on montre l'expression de l'entropie de Boltzmann  $S = k_B \ln \Omega$ .

Plus le nombre de microétats augmente, plus l'entropie augmente.

(Diapo) : Formule sur la tombe de Boltzmann

Donc plus le nombre de microétats accessibles augmente, plus S augmente : S quantifie le « désordre » .

Exemple avec les compartiments : système ordonné (toutes les particules d'un côté = 1 microétat accessible) et désordonné (particules réparties des deux côtés).

### 2.a)

*(Diapo) Représentation de la détente de Joule Gay-Lussac*

[1] p231 Présentation de la détente de Joule Gay-Lussac (compartiment de volume  $2V$ )  
Il y a  $n$  moles de gaz parfait dans le compartiment de gauche (volume  $V$ )

On garde le même modèle : deux états : (g) ou (d) de même énergie  
Pour un GP, l'énergie interne ne varie pas et dans le cas d'un système fermé,  $n$  ne varie pas.

Ainsi, le nombre de microétats est lié au volume occupé par le gaz.

**2.b) [1] p232** Calcul de l'entropie dans les états initial et final :

Pour l'état initial :  $S_i = 0$

Pour l'état final :  $N_{gf} = N_{df} = \frac{N}{2}$

Dénombrons le nombre  $\Omega_f$  microétats accessibles.

$$\Omega_f = \binom{N}{N_{gf}} = \frac{N!}{N_{gf}!(N-N_{gf})!} \Rightarrow S_f = k_B \left[ \ln N! - 2 \ln \left( \frac{N}{2} \right)! \right]$$

Utilisation de la formule Stirling pour  $N$  et  $N/2$  grand.

$$S_f = k_B N \ln 2$$

$$\text{Donc } \Delta S = S_f - S_i = N k_B \ln 2 = n R \ln 2$$

**2.c)** - On a le même résultat quand thermodynamique classique (obtenu par le second principe)

$$\Delta S = n R \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) = n R \ln \left( \frac{2V}{V} \right)$$

D'où l'intérêt d'avoir introduit la constante de Boltzmann [2]

- Chaque particule a tendance à occuper tout l'espace offert : répartition de son énergie cinétique selon les différents degrés de liberté, car c'est l'état le plus probable.

→ Les chocs entre les particules permettent l'homogénéisation de la distribution des vitesses et des positions. Effectivement, l'entropie est très sensible aux changements dans les conditions initiales : du fait des chocs, deux particules vont très rapidement suivre des trajectoires très différentes et parfaitement indépendantes ([5] et apparemment, l'appendice du DIU de Physique statistique).

Pour un système isolé, tout ordre initial va disparaître pour tendre vers un désordre : c'est l'origine physique de l'entropie.

III) Vers le troisième principe de la thermodynamique

[2] +[5]

Énoncé du troisième principe : l'entropie d'un corps pur cristallisé tend vers 0 quand la température tend vers 0K.

Pour cette température, il n'y a donc qu'un microétat donc  $\Omega = 1 \Rightarrow S = 0$ .

Ainsi, l'entropie est absolue (pas de constante additive près), ce que ne stipulait pas le second principe.

**Conclusion :** Cette approche statistique de l'entropie nous a permis une meilleure compréhension de ce qu'est un état d'équilibre en thermodynamique. Nous avons pu interpréter l'entropie d'un système

comme une mesure du manque d'informations et donc du désordre, car nous avons vu qu'un système isolé évolue spontanément vers un système plus désordonné.

Cependant, les systèmes qui nous entourent ne peuvent pas être considérés comme isolés et certains systèmes comme les cristaux, ou les macro-molécules (ADN ou polymères par exemples) peuvent présenter une structure ordonnée. Il y a deux raisons à ça : ces systèmes ne sont pas isolés et subissent des interactions, des échanges de flux (énergie, matière), et d'autre part, ces systèmes évoluent parfois loin de l'équilibre. [4]

### Questions posées par l'enseignant

**Dans l'exemple avec les particules A et B dans deux boîtes ; les particules étaient discernables ou indiscernables ?**

*Particules discernables*

**Que faire si elles étaient indiscernables ?**

*Il faut rajouter un facteur  $N!$  pour prendre en compte les permutations*

**Combien de microétats ?**

*Si les particules sont indiscernables, il y a 3 microétats :  $2(g)$ ,  $2(d)$  et  $(g)$  et  $(d)$*

**Qu'aurait-il fallu faire dans ce cas pour parler d'augmentation d'entropie ? Quelle est l'entropie ?**

*Cette entropie est nulle*

**Dans ce cas, on a l'impression qu'il n'y a pas d'augmentation d'entropie. Quand est valable l'augmentation de l'entropie lorsque le désordre augmente ? Est-ce valable pour les particules discernables, indiscernables ou les deux ?**

*À priori, pour deux particules, on ne constate pas d'augmentation*

**Pour plus de particules, votre intuition vous pousse vers quoi ?**

Pour des particules indiscernables, l'entropie augmente également, il faut modifier la formule en augmentant fictivement le nombre de particules.

**Que faire quand  $P=0$  dans la formule de l'entropie ?**

*Un raisonnement sur  $\ln$  ne fonctionne pas mais le  $P_k$  annule le reste*

**Pourquoi ai-je le droit de prendre  $P=0$  ?**

$\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = 0$  quand  $x$  tend vers 0 donc pas un problème

**Que néglige-t-on dans la formule de Stirling ?**

On néglige, en passant au  $\ln$ , des termes correctifs en  $\frac{1}{N}$

**Pourquoi les négliger ?**

*Ils sont petits*

L'entropie est extensive donc on met  $N$  en facteur donc la correction en  $\frac{1}{N}$  est négligeable

**Y-a-t-il des chocs dans un gaz parfait ?**

*Les interactions entre particules sont négligées. On extrapole ce résultat.*

**Pourquoi avoir besoin de l'hypothèse GP ?**

*Conservation de l'énergie*

**Il y a une équation d'état même si le gaz n'est pas parfait ?**

Il y a conservation de l'énergie car le système est supposé isolé ; il n'y a pas besoin de l'hypothèse du gaz parfait.

**Est-ce que le gaz parfait vérifie l'augmentation de l'entropie ?**

*Oui, on peut la calculer*

**Imaginons un gaz parfait, sans interactions. On peut donc intégrer les équations du mouvement. Si je connais le GP à l'instant  $t$  donc je le connais à  $t+dt$  donc système parfaitement déterministe. Comment varie l'entropie dans cette expérience ?**

*Cette expérience n'est plus probabiliste donc il n'y a plus de variation de l'entropie.*

Dans le cas de particules qui suivent des équations déterministes il y a une variation d'entropie nulle.

**Origine du paradoxe : le gaz se dilue mais l'entropie ne varie pas ?**

Pour le GP, on peut avoir une variation d'entropie à cause des parois : pas de chocs entre particules mais il peut en avoir avec la paroi.

Si on peut suivre l'évolution de façon déterministe, alors la variation de l'entropie est nulle.

La dilution du gaz n'entraîne pas une augmentation de l'entropie, c'est le chaos déterministe.

On a besoin de l'origine de l'irréversibilité : on oublie les trajectoires déterministes (donc interactions entre particules) avec une extrême sensibilité du point de vue des conditions initiales.

On a le droit à cet oubli parce qu'il y a les collisions et la sensibilité aux conditions initiales (cf appendice du Diu de Physique Statistique).

Il s'agit du paradoxe de Lord Smith.

Expérimentalement, on a réussi sur des spins : expériences d'échos de spin

Dans le cas d'une inversion du temps, l'évolution est réversible en temps.

Au niveau des expériences, au bout d'un moment les trajectoires déterministes ne sont plus suivies.

### Commentaires donnés par l'enseignant

J'ai dit que les élèves avaient déjà vu «  $S = k_B \ln \Omega$  » car la formule de Boltzmann est vue en 1<sup>ère</sup> année, ils ne voient l'entropie statistique qu'en 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> année. Mais d'un point de vue « logique », il est plus cohérent de partir de la définition de l'entropie statistique.

Il manque un exemple plus concret et calculatoire : exemple de l'entropie statistique sur un cas simple ; par exemple sur la chaîne de polymère (exemple très classique), peut-être le gaz parfait (bien fait dans le Perez).

Inconvénient de Joule-Gay-Lussac vu beaucoup de fois mais il faut bien en discuter (notamment sur le côté déterministe).

Il vaut mieux faire le calcul de l'extremum de la probabilité sur cet exemple pour trouver 0.5, et montrer qu'il y a bien  $N/2$  particules dans chaque compartiment. C'est dommage de suivre un faux argument de symétrie.

Reconnexion avec la thermodynamique : dans le cas où le volume final n'est pas  $2V$  (mais  $3V$  par ex), on ne retrouve pas la bonne formule. Cela trouve son origine sur la maximisation de l'entropie en 0.5 si volume  $V/V$  mais plus compliqué d'un point de vue  $V/2V$ .

D'autres formules pour l'entropie statistique ont été proposées d'un point de vue mathématique qui vérifient les bonnes propriétés, notamment le fait d'être croissante. Cependant on peut vérifier que  $-\ln p$  est bien la « bonne » fonction.

Le troisième principe de la thermodynamique, c'est bien mais on n'est pas attendu là-dessus, ça aurait pu être remplacé par une partie plus calculatoire.

C'est bien d'être assez pédagogue sur la première partie, et après accélérer de sorte à avoir plus de temps à passer sur des points plus tricky.

## Partie réservée au correcteur

### Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)

Très bonne leçon qui aborde bien le sujet. Je prendrais néanmoins plus le parti pris d'une première approche de l'entropie statistique qui débouche sur  $S = k \ln \Omega$ . Je garderais un peu de temps pour un exemple d'application, en supprimant par exemple le 3<sup>e</sup> principe. Attention à bien prendre acte de la différence entre description déterministe (pas d'évolution de l'entropie) et stochastique où l'entropie peut augmenter par visite de l'espace des phases.

### Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates

Description stochastique, micro-états, entropie statistique, évolution

### Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

### Bibliographie conseillée

Diu, Physique statistique



