# Suites et Séries – $TP_{14}$

12-13 décembre 2022

# Dénombrement et physique statistique

Le but de ce TP est de compléter le cours de thermodynamique en proposant une interprétation statistique de l'entropie d'un système. Rappelons que le second principe de la thermodynamique permet de décrire le sens d'évolution d'une transformation thermodynamique à l'aide d'une fonction d'état appelée *entropie* et notée $S$. Pour un système *isolé*, $S$ ne peut qu'augmenter et est maximale à l'équilibre.

Les systèmes que l'on va étudier dans ce TP sont très simples (et donc assez différents des systèmes réels). L'important est d'observer certains point communs entre les modèles et la réalité.

**Deux questions préparatoires :**

1. *Question introductive à la partie I*
   Soit $N \in \mathbb{N}^*$. De combien de façons peut-on placer $N$ boules numérotées dans 2 boîtes distinctes ?
   Même question avec $K$ boîtes distinctes.
2. *Question introductive à la partie III*
   De combien de façons peut-on répartir 9 joueurs en 3 équipes numérotées de 3 joueurs ?
   Même question avec $N$ joueurs et $K$ équipes respectivement de $n_1$, $n_2$,..., $n_K$ joueurs avec $n_1 + \cdots + n_K = N$.

## 1. Un exemple mathématique : répartition de boules entre deux boîtes

Considérons un système thermodynamique composé de $N$ particules numérotées de 1 à $N$. Les particules peuvent librement se déplacer entre deux boîtes identiques qui communiquent, notées $D$ pour « Droite » et $G$ pour « Gauche ». Les particules, prises individuellement, ne peuvent être que dans deux états possibles : $D$ si elle est dans la boîte de droite et $G$ sinon. En physique statistique, un micro-état est une configuration microscopique particulière d'un système, donnée ici par la position de chacune des particules (voir figure 1). L'ensemble des micro-états possibles est $\{G, D\}^N$, un micro-état se note donc $(X_1 X_2 \dots X_N)$ où $X_j \in \{G, D\}$ est la position de la $j$-ième particule.

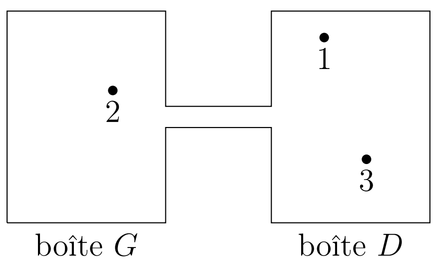


Figure 1 – Exemple avec un système à trois particules dans le micro-état $(DGD)$.

Pour l'expérimentateur, les particules sont *non discernables*, c'est-à-dire qu'il ne peut pas faire la différence entre deux particules. Pour lui, certains micro-états sont donc identiques. On appelle *macro-état* une configuration du système sans l'information sur le numéro de chaque particules (voir figure 2). On notera $E_k$ le macro-état correspondant à l'ensemble des micro-états avec « $k$ particules à gauche » avec $k \in \{0, \ldots, N\}$ et on pose $\Omega_k = \mathrm{Card}(E_k)$.

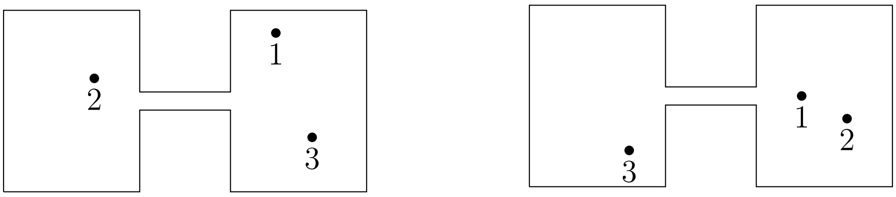


FIGURE 2 – Deux micro-états identiques du point de vue de l'expérimentateur : $(DGD)$ (à gauche) et $(DDG)$ (à droite) qui correspondent au même macro-état $E_1$.

3. Pour $N \in \{1, 2, 3\}$, donner l'ensemble des micro-états possibles et en déduire les valeurs de $\Omega_k$ pour $k \in \{0, \ldots, N\}$.
4. Plus généralement, pour $N \in \mathbb{N}^*$ particules, combien y a-t-il de macro-états possibles ? Donner les valeurs de $\Omega_k$ pour $k \in \{0, \ldots, N\}$.
5. (a) En supposant tous les micro-états équiprobables, déduire la probabilité de trouver le système dans le macro-état $E_k$.
   (b) Tracer $k \mapsto \mathbb{P}(\Omega_k)$ pour $k \in [\![0, 100]\!]$.
   (c) Pour $N$ pair, donner un équivalent de $\mathbb{P}(E_{N/2})$ lorsque $N$ tend vers $+\infty$.

## 2. Une détente de Joule et Gay–Lussac simplifiée

Le système est préparé avec $N$ particules dans la boîte de gauche et 0 à droite. À chaque pas de temps une particule prise au hasard change de boîte.

6. À l'aide de Python, simuler l'évolution temporelle du système pour un nombre de particule raisonnablement grand (par exemple $N = 1000$ et 3000 pas de temps).

On appelle *entropie statistique* du système la constante

$$S = k_B \log(\Omega)$$

où $k_B = R/\mathcal{N}_A$ est la constante de Boltzmann et $\Omega$ le cardinal du macro-état que l'on observe. Par définition de $\Omega$, plus $S$ est grande, plus l'information sur l'état précis (le micro-état) du système est petite. Cette expression est donc une mesure du *désordre* dans lequel est le système.

7. En considérant deux systèmes indépendants $\Sigma_1$ et $\Sigma_2$ avec deux boîtes chacun, contenant $N_1$ et $N_2$ particules, montrer que $S$ est additive (c'est-à-dire $S(\Sigma_{1+2}) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2)$).
8. Écrire une fonction `entropie` qui prend en entrée le nombre $k$ de particules à gauche et le nombre $N$ total de particules et retourne l'entropie réduite $S/k_B$ du macro-état $E_k$. Tracer l'évolution de $S$ au cours de la détente de Joule et Gay–Lussac.
9. Donner un équivalent de $S$ à l'équilibre lorsque $N \to \infty$. Comparez $\Delta S$ à la variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente de Joule et Gay–Lussac. *On rappelle que l'entropie du gaz parfait peut s'écrire comme*

$$S_{GP}(T, V) = S_{GP}(T_0, V_0) + \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

**Bonus 1** Avec un système de $M$ boîtes (donc $V = M\,V_0$), montrez qu'à l'équilibre $N \to +\infty$, $S \sim nR\log(M)$.

**Bonus 2** Avec un système ne contenant pas trop de particules (une petite dizaine), en partant de l'état le plus probable, évaluer numériquement le temps moyen au bout duquel le système arrive à un état de probabilité minimale (toutes les particules dans la même boîte). Augmentez le nombre de particules.

## 3. Macro-état donné par l'énergie

En mécanique quantique, l'ensemble des énergies possibles des particules confinées est discret. Par exemple, on a vu en cours de chimie que l'énergie d'un électron dans un atome d'hydrogène ne peut prendre que les valeurs

$$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2}\,\text{eV} \qquad \text{avec } n \in \mathbb{N}^*$$

Dans la suite, on s'intéresse à des particules de masse $m$ confinées dans des boîtes en une dimension de côté $L$ (puits infini 1D). On admet que l'énergie d'une particule est donnée par

$$E_i = \mathscr{E}_1\, i^2, \qquad \text{avec } i \in \mathbb{N}^* \text{ et } \mathscr{E}_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$$

On suppose qu'un niveau d'énergie (donné par $i$) peut contenir autant de particules que l'on veut : c'est par exemple le cas des neutrons (famille des *bosons*), mais pas celui des électrons (famille des *fermions*).

Considérons une boîte contenant $N$ particules indiscernables. Un micro-état est une répartition des particules sur les différents niveaux d'énergie. Un macro-état est caractérisé par la connaissance de l'énergie totale $\mathscr{U}$ (ou énergie interne), la somme de toutes les énergies des particules présentes dans la boîte (mais on ne sait rien de chaque particule prise individuellement). La boîte est isolée thermiquement : l'énergie interne est fixée, il y a donc un seul macro-état possible.

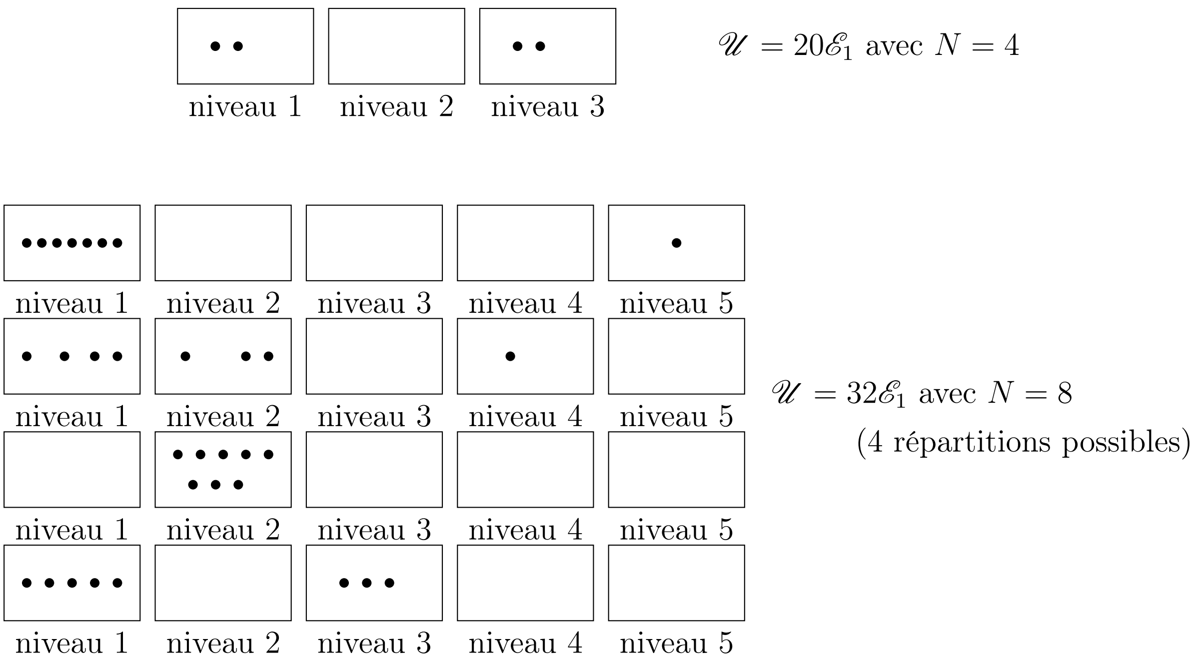


FIGURE 3 – Deux macro-états possibles et les répartitions correspondantes pour les particules (indiscernables).

10. On prépare un système de quatre particules dans le macro-état $\mathscr{U}_1 = 20\mathscr{E}_1$. Dénombrer les micro-états possibles.
11. Même question pour huit particules et un macro-état $\mathscr{U}_2 = 32\mathscr{E}_1$.
12. Écrire une fonction `taille_repartition` qui prend en entrée le nombre de particules et une répartition (donnée sous la forme d'un dictionnaire contenant les niveaux non vides et qui leur associe le nombre de particules qu'ils contiennent) et retourne sa taille (c'est-à-dire le nombre de micro-états correspondants). Vérifier avec les résultats des deux questions précédentes.

On donne dans `macro_E300_N80.txt` les répartitions possibles pour le macro-état à $N$ particules et d'énergie $\mathscr{U} = 300\mathscr{E}_1$.

13. Si le système est préparé dans ce macro-état, évaluer numériquement les probabilités $\mathbb{P}(E)$, pour une particule tirée au hasard, d'être dans le niveau d'énergie $E$. Tracer $\log(\mathbb{P}(E))$ en fonction de $E$.