

Entropie statistique

Niveau : L3

Prérequis : principes de la thermodynamique, notion de micro-états et ensemble microcanonique, hamiltonien, bases de la mécanique quantique, approche semi-classique

Introduction

L'entropie caractérise le désordre. En vertu du second principe de la thermodynamique, toutes les transformations ne sont pas réversibles. Pour rappel, une transformation est réversible si elle est renversable (on peut revenir à l'état initial en parcourant les mêmes états intermédiaires en sens inverse) et quasi-statique (elle peut être définie comme une suite continue d'états d'équilibre). On peut aussi définir l'entropie en physique statistique, c'est ce que nous allons voir dans ce cours.

I Définitions de l'entropie

1) L'entropie en thermodynamique

La notion d'irréversibilité est formalisée par l'entropie S . Le second principe de la thermodynamique s'écrit : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$, $S_{\text{créée}} = 0$ pour une transformation réversible et $S_{\text{créée}} > 0$ pour une transformation irréversible.

Le second principe interdit certaines transformations.

Ex : si on lâche une balle, elle va rebondir plusieurs fois jusqu'à tomber au sol à cause de la dissipation. L'inverse ne se produira jamais.

En thermodynamique, l'énergie interne d'un système est exprimée à travers un couple de grandeurs physiques appelées variables conjuguées, l'une extensive et l'autre intensive, et leur produit est homogène à une énergie.

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

S et T sont donc des variables conjuguées, tout comme p et V ou μ et N . S et T caractérisent l'agitation thermique.

2) L'entropie statistique

Rappel (postulat fondamental de la physique statistique) : tous les micro-états accessibles d'un système isolé et à l'équilibre sont équiprobables. On note $\Omega(E)$ le nombre de micro-états accessibles.

Rappel (hypothèse ergodique) : La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes.

$\Omega(E)$ est extrêmement grand pour les systèmes macroscopiques dont la température n'est pas proche du zéro absolu. $\Omega(E) \sim E^d$ avec d le nombre de degrés de liberté du système.

Considérons N particules de spin $\frac{1}{2}$, leur projection donne $\pm\frac{1}{2}$. On a donc 2^N micro-états.

Si $N = 6,02 \cdot 10^{23}$, cela fait $2^{6 \cdot 10^{23}}$ micro-états. Pour écrire un tel nombre, à raison de 5 chiffres par cm, il faudrait $3,8 \cdot 10^4$ année-lumière.

L'entropie statistique est définie (pour un système en équilibre) par : $S = k_B \ln(\Omega)$

On peut montrer que l'on peut identifier l'entropie statistique à l'entropie thermodynamique.

L'entropie statistique permet de mesurer le manque d'information. Ce dernier augmente avec le nombre de particules. On peut remplacer l'énoncé du postulat fondamental de la physique statistique par le suivant : l'information sur un système à l'équilibre minimum, cela signifie que l'entropie d'information (l'information manquante) est maximum.

On considère un système isolé et on note P_i la probabilité d'occuper le micro-état i .

L'entropie de ce système s'écrit : $S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i)$ (formule de Gibbs-Shannon), avec $\sum_i P_i = 1$

II De l'entropie aux propriétés thermodynamiques

1) Grandeurs thermodynamiques

$$dE = TdS - pdV + \mu dN + \dots \text{ donc } dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \dots$$

$$\text{On a donc : } \left(\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N,\dots}, \left(\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N,\dots} \text{ et } \left(\frac{\mu}{T} = - \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V,\dots}$$

On définit alors la température microcanonique : $\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E}$, la pression microcanonique : $\frac{P^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial V}$ et le potentiel chimique microcanonique : $\frac{\mu^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial N}$

2) Exemple : gaz dans une boîte

On considère un gaz parfait monoatomique de N particules dans une boîte cubique de volume V .

$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$, d'après la règle semi-classique, le nombre d'états quantiques ayant une énergie inférieure à E s'écrit : $\Phi(E) = \frac{1}{N!} \int \frac{d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_N}{h^{3N}} \theta(E - H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}))$

$$\text{Donc } \Phi(E) \sim \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}}$$

Le nombre de micro-états accessibles vaut donc : $\Omega(E) = \Phi'(E)\delta E$

$$\Phi'(E) = \frac{3N}{2} \frac{\Phi(E)}{E}$$

L'entropie s'écrit : $S^* = k_B \ln(\Phi'(E)\delta E) = k_B (\ln(\Phi(E)) + \ln\left(\frac{3N\delta E}{2E}\right))$

Donc $S^* \approx k_B \ln(\Phi(E)) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$ (formule de Sackur-Tetrode)

Remarque : en thermodynamique, $S = Nk_B \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \alpha Nk_B \ln \left(\frac{E}{N} \right) + S_0$

Pour un gaz parfait monoatomique, $\alpha = 3/2$

- Température : $S^* = \frac{3Nk_B}{2} \ln(E) + \dots$

$$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E}, \text{ soit } E = \frac{3}{2} Nk_B T^* \text{ et } C_v^* = \frac{3}{2} Nk_B$$

- Pression : $p^* = \frac{Nk_B T^*}{V}$ (équation d'état du gaz parfait classique)

3) Paradoxe de Gibbs

On considère deux compartiments de même volume V aux parois rigides et calorifugés, remplis du même gaz à la température T . Ils communiquent par un robinet initialement fermé. On ouvre le robinet : le gaz se répartit dans les deux compartiments jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

D'après les principes de la thermodynamique, $\Delta S = 2Nk_B \ln 2 > 0$

Or la transformation devrait être réversible, donc $\Delta S = 0$

En physique statistique, en reprenant la formule de Sackur-Tetrode :

$S^* = k_B \ln(\Phi(E)) = 2Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2V}{2N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$ puisque lorsque la paroi est retirée, on se retrouve avec un compartiment de volume $2V$ contenant $2N$ particules. On a donc :

$$S^*(T, 2V, 2N) = k_B \ln(\Phi(E)) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right) = 2S^*(T, V, N)$$

On a bien $\Delta S = 0$.

En fait, en thermodynamique, le problème vient du mauvais décompte du nombre de micro-états accessibles. En effet, il faut apporter une correction à Ω pour tenir compte du principe d'indiscernabilité des particules du gaz, qui vient de la mécanique quantique : il faut diviser Ω par $N!$ et utiliser la formule de Stirling : $\ln(N!) \sim N \ln N - N$, sachant que $N \gg 1$.

Conclusion

Dans cette leçon, nous avons redéfini l'entropie, vue en thermodynamique, du point de vue de la physique statistique. Nous avons également fait le lien entre l'entropie statistique et les grandeurs thermodynamiques (température, pression...), et nous avons levé le paradoxe de Gibbs à partir de la formule de Sackur-Tetrode démontrée préalablement. Nous avons déterminé l'entropie à partir du modèle de l'ensemble microcanonique. Dans cet ensemble, on décrit un système complètement isolé d'énergie E constante. Mais il existe d'autres ensembles, tels que l'ensemble canonique, qui décrit un système fermé en équilibre thermique avec un thermostat extérieur.

Bibliographie

-Physique statistique, Texier