

Chapitre IV

Les ensembles de Gibbs - L'entropie

En Thermodynamique classique, les systèmes sont classés en fonction de la nature de leurs bords:

- système isolé: n'échange ni énergie, ni matière avec le ME
- système fermé: peut échanger de l'énergie mais pas de matière.
- système ouvert: peut échanger énergie et matière

À chaque classe de système est associé un potentiel thermodynamique adapté, car minimisé à l'équilibre thermodynamique:

· système isolé: $-S$ (opposé de l'entropie, car l'entropie est maximisée)

· système fermé: $F = U - TS$ énergie libre

· système ouvert: $\Omega = U - TS + \sum \mu_i N_i$
 \Rightarrow grand potentiel de Landau

μ_i : potentiel chimique

N_i : nombre de molécules de type i

Rq: les chimistes travaillent à pression constante (et pas à volume constant). Ils utilisent l'enthalpie H et ~~G~~ l'enthalpie libre G .

En physique statistique on cherche à calculer ou à mesurer les distributions de probabilité des micro-états.

Chaque type de système a son espace probabilisé associé:

- isolé: ensemble micro-canonique
 - fermé: ensemble canonique
 - ouvert: ensemble grand canonique
- } ensembles de Gibbs

I - L'entropie statistique

On dit que "l'entropie mesure le désordre". Qu'est-ce que cela signifie ?

1 - Définition

Soit Ω un espace de phases (probabilisé). On suppose Ω fini contenant M micro-états.

Entropie Statistique:
$$S = -k_B \sum_{X \in \Omega} P(X) \ln P(X)$$

Rq: en théorie de l'information, on utilise l'entropie de Shannon:
$$S_I = -\frac{1}{\ln 2} \sum P(X) \ln P(X)$$

2 - Interprétation

On montrera au 4 - que :

a/ S est minimale (nulle) quand un micro-état X_0 est certain (presque sur) $\Rightarrow P(X_0) = 1$
 $P(X \neq X_0) = 0 \quad M-1$

On est sûr que le système est dans l'état X_0 .

\Rightarrow on a une information maximale sur le système.

$$\frac{S}{k_B} = -P(X_0) \ln P(X_0) - (M-1) \lim_{P \rightarrow 0} P \ln P = 0$$

b/ S est maximale lorsque tous les états sont équiprobables

$$\forall X \in \Omega : P(X) = \frac{1}{M}$$

\Rightarrow l'information que l'on a sur le système est minimale: on ne connaît aucune "tendance" sur le système.

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{X \in \Omega} \frac{1}{M} \ln \frac{1}{M} = - \ln \frac{1}{M} = + \ln M$$

$$\Rightarrow S = k_B \ln M = k_B \ln(\text{card } \Omega)$$

c/ Plus généralement "montrons" que $S \approx k_B \ln(\text{card } \Omega_A)$
 où Ω_A est l'ensemble des micro-états "effectivement
 accessibles" pour le système. (Accessible = probabilité
 non négligeable)

(Négligeable: état dont la
 probabilité est tellement
 faible qu'en pratique le
 système n'y va presque
 jamais)

Exemple: parmi les M états X_1, X_2, \dots, X_M :

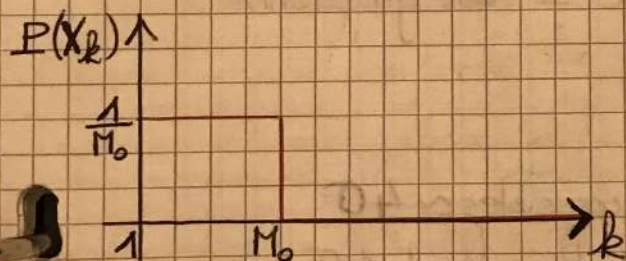
$$P(X_k) = \frac{1}{M_0} \text{ si } 1 \leq k \leq M_0$$

$$P(X_k) = 0 \text{ si } k > M_0$$

On a M_0 micro-états effectivement accessibles

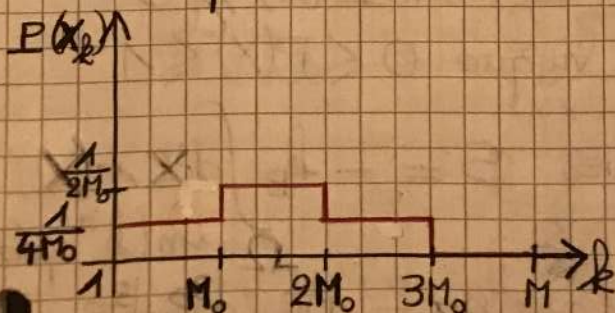
$$S = -k_B \sum_{k=1}^{M_0} \frac{1}{M_0} \ln \frac{1}{M_0} - (M - M_0) \underbrace{0 \ln 0}_{=0}$$

$$= k_B \ln M_0$$



Plus M_0 est petit, plus on a d'infos
 sur l'état du système, plus
 S est petit

Exemple:



$3 M_0$ états effectivement
 accessibles

$$S = -k_B \sum_{k=1}^{M_0} \frac{1}{4M_0} \ln \frac{1}{4M_0}$$

$$- k_B \sum_{k=M_0+1}^{2M_0} \frac{1}{2M_0} \ln \frac{1}{2M_0}$$

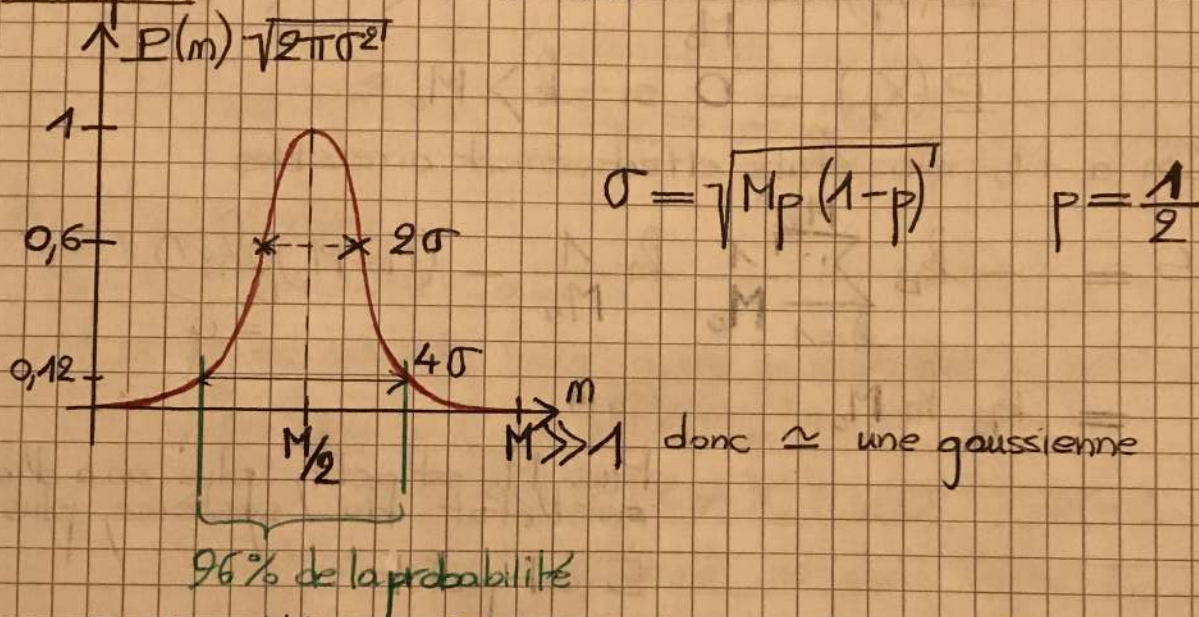
$$- k_B \sum_{k=2M_0+1}^{3M_0} \frac{1}{M_0} \ln \frac{1}{M_0}$$

$$- k_B (M - 3M_0) 0 \ln 0$$

$$\begin{aligned}
 &= k_B \left(\frac{1}{4} (\ln 4 + \ln M_0) + \frac{1}{2} (\ln 2 + \ln M_0) + \frac{1}{4} (\ln 4 + \ln M_0) \right) \\
 &= k_B \left(\frac{3}{2} \ln 2 + \ln M_0 \right) = k_B \left(\ln 2^{\frac{3}{2}} M_0 \right) \\
 &= k_B \ln(2,83 M_0) \\
 &\approx k_B \ln(3 M_0)
 \end{aligned}$$

\nearrow nombre de micro-états accessibles
 car $M_0 \gg 1$ et car \ln croît très lentement.

Exemple: distribution binomiale



Nombre d'états effectivement accessibles $\approx 4\sigma$

On peut calculer S : $S = k_B \ln 4,1\sigma$

Remarques: a/ $S \geq 0$ car $-P(X) \ln P(X) \geq 0$
 vu que $0 \leq P(X) \leq 1$

b/ Si Ω est continue: $S = -k_B \int_{\Omega} dX p(X) \ln(p(X))$
 avec $d\mathbf{x} = d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N$

3-Propriété Fondamentale

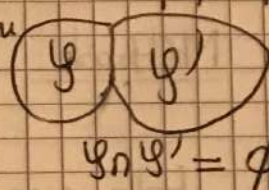
L'entropie est additive (donc extensive) : si on a deux espaces Ω et Ω' indépendants, càd

$$\forall X \in \Omega \text{ et } X' \in \Omega' \\ P(X \cap X') = P(X)P(X') \\ \text{III} \\ P(X, X')$$

$$\text{alors } S_{\Omega \times \Omega'} = S_{\Omega} + S_{\Omega'}$$

Conséquence : si \mathcal{Y} et \mathcal{Y}' sont deux systèmes physiques n'interagissant pas, ou très peu

$$\text{alors : } S(\mathcal{Y} \cup \mathcal{Y}') = S_{\mathcal{Y}} + S_{\mathcal{Y}'}$$



Donc si \mathcal{Y} est un système et \mathcal{Y}' un système identique mais m fois plus gros, on peut voir \mathcal{Y}' comme m copies de \mathcal{Y} , alors :

$$S_{\mathcal{Y}'} = \underbrace{S_{\mathcal{Y}} + S_{\mathcal{Y}} + \dots + S_{\mathcal{Y}}}_{m \text{ fois}} = m S_{\mathcal{Y}}$$

\Rightarrow extensivité

Démonstration :

$$\begin{aligned} S_{\Omega \times \Omega'} &= -k_B \sum_{(X, X') \in \Omega \times \Omega'} P(X, X') \ln P(X, X') \\ &= -k_B \sum_{X \in \Omega} \sum_{X' \in \Omega'} P(X) P(X') [\ln P(X) + \ln P(X')] \\ &= -k_B \sum_{X \in \Omega} P(X) \ln P(X) \underbrace{\sum_{X' \in \Omega'} P(X')}_{=1} - k_B \sum_{X' \in \Omega'} P(X') \ln P(X') \underbrace{\sum_{X \in \Omega} P(X)}_{=1} \\ &= S_{\Omega} + S_{\Omega'} \end{aligned}$$

* Encart mathématique 1 : multiplicateurs de Lagrange

But: déterminer les extrema d'une fonction de plusieurs variables

$f(x_1, \dots, x_m)$ à valeurs réelles

sachant que les x_i sont contraints par des relations

$$g_1(x_1, \dots, x_m) = K_1$$

$$g_q(x_1, \dots, x_m) = K_q$$

ex: $m=3, q=2$: on cherche les extrema de f sur une courbe de \mathbb{R}^3

On se restreint au cas $q=1$.

Méthode: on introduit une $(m+1)$ ème variable, notée λ et la fonction $h(x_1, \dots, x_m, \lambda)$

telle que: $h(x_1, x_2, \dots, x_m) \equiv f(x_1, x_2, \dots, x_m) + \lambda(g - K)$

On cherche les extrema de h par rapport aux $(m+1)$ variables, cà d:

$$\frac{\partial h}{\partial x_k} = 0 \quad \text{ET} \quad \frac{\partial h}{\partial \lambda} = 0$$

$$\Rightarrow \text{On a } \frac{\partial h}{\partial x_k} = \frac{\partial f}{\partial x_k} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_k}$$

$$\text{et } \frac{\partial h}{\partial \lambda} = g - K$$

Exemple: entropie maximale

$$S(P_1, \dots, P_m) = -k_B \sum_{k=1}^m P_k \ln P_k \quad (\text{on zappe } k_B)$$

$$\text{où } P_k \equiv P(X_k)$$

micro-états

$$\text{avec } \sum_{k=1}^m P_k = 1 = g_1(P_1, \dots, P_m)$$

$$\text{On pose } h(P_1, P_2, \dots, P_m, \lambda) = - \sum_k P_k \ln P_k + \lambda \left(\sum_k P_k - 1 \right)$$

$$\frac{\partial h}{\partial P_k} = \frac{\partial h}{\partial P_k} \left(-P_k \ln P_k + \lambda P_k \right) = -1 - \ln P_k + \lambda$$

$$\frac{\partial h}{\partial \lambda} = \sum_k P_k - 1 = 0$$

On a donc $P_k = e^{\lambda - 1} \forall k$

\Rightarrow Tous les P_k sont égaux.

Comme leur somme vaut 1, $\forall k, P_k = \frac{1}{n}$

$\Rightarrow X_k$ équiprobables

(Il faudrait vérifier que cet extremum est un maximum)

* Encart mathématique 2 : couples de variables aléatoires - vecteurs

(ξ_1, ξ_2) : couple de v.a

(ξ_1, \dots, ξ_n) : vecteur de v.a

Rq : ξ_1 peut être discrète et ξ_2 continue
ou les 2 discrètes ; ou les 2 continues

Traitions le cas d'un couple de v.a continues :

La densité de probabilité (ξ_1, ξ_2) est appelée densité conjointe et est définie par :

$$p(\xi_1 \in [x_1, x_1 + \delta x_1] \cap \xi_2 \in [x_2, x_2 + \delta x_2])$$

Elle vérifie : $p(x_1, x_2) \geq 0$

et $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} p(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 1$ positivité
normalisation

Ex 1 : $x_1 = x$ position d'une particule d'un gaz
 $x_2 = v$ vitesse de cette particule

Ex 2 : (x, y, z, v_x, v_y, v_z) vecteur de 6 variables aléatoires

Ex 3 : $p(x, y) = e^{-y - \frac{x}{y}}$ $x > 0, y > 0$

On vérifie que $\int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} p(x, y) dx dy = 1$

La densité de probabilité marginale de ξ_1 est définie par:

$$p_{\xi_1}(x_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 p(x_1, x_2)$$

ex: $p(x, v)$

$\Rightarrow \int dx p(x, v)$ donne la distribution des vitesses

Rappel: ξ_1 et ξ_2 sont des variables aléatoires indépendantes si $\forall x_1, \forall x_2$:

$$P(\xi_1 \geq x_1 \cap \xi_2 \geq x_2) = P(\xi_1 \geq x_1) \cdot P(\xi_2 \geq x_2)$$

$$\Rightarrow P(\xi_1 \in [x_1, x_1 + \delta x_1] \cap \xi_2 \in [x_2, x_2 + \delta x_2]) \\ = P(x_1 \leq \xi_1 \leq x_1 + \delta x_1) \times P(x_2 \leq \xi_2 \leq x_2 + \delta x_2)$$

$$p(x_1, x_2) = p_{\xi_1}(x_1) p_{\xi_2}(x_2)$$

* Encart mathématique 3: somme de v.a.i et produit de convolution

ξ_1, ξ_2 v.a.i

et $\xi = \xi_1 + \xi_2$ de densité p_{ξ}

alors $p_{\xi} = p_{\xi_1} * p_{\xi_2}$

Démonstration: Fonction de répartition de ξ

$$F_{\xi}(x) = \int_{-\infty}^x p_{\xi}(x) dx = P(\xi \leq x)$$

Rappel: Fonction de Heaviside H

$$P(\xi_1 + \xi_2 \leq x) = 1 \text{ ssi } x_1 + x_2 \leq x \text{ (d'où Heaviside)} \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 p(x_1, x_2) H(x - (x_1 + x_2))$$

avec $p(x_1, x_2) = p_{\xi_1}(x_1) p_{\xi_2}(x_2)$ car v.a indépendantes v.n.c.

On pose: $\begin{cases} x' = x_1 + x_2 \\ y' = x_1 \end{cases}$ Jacobien = 1

$$D'où P(\xi_1 + \xi_2 \leq x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy' p_{\xi_1}(y') p_{\xi_2}(x' - y') H(x - x')$$

$$\begin{aligned} \text{Donc } F_{\xi}(x) &= \int_{-\infty}^x dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy' p_{\xi_1}(y') p_{\xi_2}(x' - y') \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' (p_{\xi_1} * p_{\xi_2})(x') \end{aligned}$$

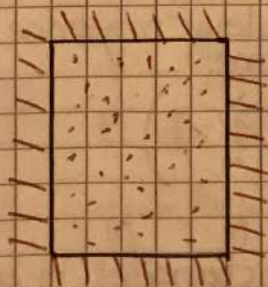
$$\Rightarrow p_{\xi} = \frac{dF_{\xi}(x)}{dx} = p_{\xi_1} * p_{\xi_2}$$

II - Ensemble micro-canonique pour un système isolé à l'équilibre

1 - Définition de l'ensemble micro-canonique

C'est l'ensemble des micro-états d'un système \mathcal{S} parfaitement isolés.

Sont constants: N le nombre de particules
 V le volume
 E l'énergie totale



2 - Théorème d'équiprobabilité (postulat Fondamental)

NB: c'est un corollaire du Théorème de Liouville.

Pour un système isolé et à l'équilibre, tous les micro-états sont équiprobables. (Gibbs)

Idee de base: n'ayant aucune raison de privilégier certains micro-états, on considère qu'ils jouent tous le même rôle à l'équilibre.

Toute la physique statistique va découler de ce théorème.

- Conséquence: l'entropie, dite micro-canonique, d'un système isolé à l'équilibre:

$$S = k_B \ln(\text{card } \Omega(E))$$

↳ ensemble des micro-états d'énergie E .

C'est la valeur maximale qu'elle puisse prendre ($-S$ est donc minimisé)

Théorème Fondamental $\Leftrightarrow S$ est maximale à l'équilibre pour un système isolé.

- Si Ω continu, alors $S = k_B \ln(p(E))$ à l'équilibre

où $p(E)$ est la densité d'états (csg du IV-I-2-)

Rq: rigoureusement: $S = k_B \ln(p(E)\delta E)$ mais $\ln(p(E)) \gg \ln(\delta E)$ le plus souvent.

3 - Distribution d'une variable interne

Rappel: grandeurs extensives et intensives

Les observables qui caractérisent les systèmes macroscopiques se divisent en 2 grandes classes:

- * les grandeurs extensives dont la valeur moyenne est proportionnelle à la taille du système:

$$\langle O \rangle \propto N \quad (\text{si } N \gg 1)$$

- * les grandeurs intensives qui sont inchangées si on change la taille du système: $\langle O \rangle \rightarrow \text{cte}$ $N \rightarrow \infty$

Exemples: V, E, F, S extensives

p, T, μ intensives

Le rapport de 2 grandeurs extensives est intensif (densités...)

Question: comment varient avec N les fluctuations ΔO de O autour de sa valeur moyenne ?

Résultat: $\frac{\Delta O}{\langle O \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$ que O soit intensive ou extensive

Pour une observable qui n'est pas fixée à priori et qui fluctue donc au gré de l'agitation thermique

Exemple: nombre de molécules dans la moitié supérieure du récipient: $\langle O \rangle = \frac{N}{2}$

$w(E, y)$: ensemble des micro-états d'énergie E et pour lesquels l'observable O en question, extensive ou intensive, a pour valeur y . (Ω discret)

$$\sum_y \text{card}(w(E, y)) = \text{card } \Omega(E) \quad \text{ensemble des micro états d'énergie } E$$

Si Ω est continu: on définit la densité d'état partielle $\rho(E, y)$ telle que $\rho(E, y) \delta E \delta y$ est le nombre d'états d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ et telle que O est comprise entre y et $y + \delta y$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dy \rho(E, y) = \rho(E) \quad \text{densité d'états}$$

Définition: entropie microcanonique partielle associée à l'observable

$$s(y) = k_B \ln \text{card}(w(E, y)) \quad \text{discret}$$

$$s(y) = k_B \ln \rho(E, y) \quad \text{continu}$$

Fixer y revient à contraindre le milieu