

# TD6 : Ensemble canonique, entropie de Gibbs

Fabio Pietrucci, Alice Sinatra, Sorbonne Université

June 21, 2024

Nous allons exploiter la facilité de calcul dans l'ensemble canonique pour étudier plusieurs systèmes différents. Ensuite nous approchons le problème fondamental de l'émergence de l'irréversibilité à partir de la physique microscopique réversible.

## 1 Probabilités canoniques et entropie

### 1.1

Calculez la fonction de partition canonique  $Z$  du gaz parfait. Exprimez l'énergie moyenne, l'énergie libre et l'entropie en fonction de  $Z$  et ses dérivés. L'entropie résultante est-elle différente du cas  $NVE$  (formule de Sackur-Tetrode) discuté dans les cours précédents ?

### 1.2

Considérons un cristal contenant une faible concentration d'impuretés paramagnétiques à des positions fixes (donc discernables), chacune portant un spin avec deux orientations possibles, interagissant avec un champ magnétique externe fixe. Calculez la fonction de partition canonique et la aimantation moyenne, en prenant explicitement aussi les limites de basse et haute température.

### 1.3

Montrer explicitement que l'entropie d'un système formé de deux parties statistiquement indépendantes est la somme de l'entropie de chaque partie, alors que dans le cas de corrélations statistiques entre les deux parties, l'entropie totale est plus faible. Discutez de l'interprétation physique de ce résultat.

## 2 La deuxième loi pour les systèmes isolés

### 2.1

Considérons la description à gros grain d'un système isolé avec  $n$  macro-états (que nous choisissons de manière à ce qu'ils soient équiprobables à l'équilibre, pour  $t \rightarrow \infty$ ), tel que décrit par l'équation maîtresse :

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{j=1}^n (K_{ij} p_j - K_{ji} p_i)$$

Ces macro-états peuvent être imaginés comme des cellules relativement grandes dans l'espace des phases. L'équation maîtresse est-elle réversible dans le temps ? Montrer, en utilisant la définition

de Gibbs de l'entropie, que  $dS/dt \geq 0$ , en accord avec la seconde loi de la thermodynamique et qu'en particulier  $dS/dt > 0$  à moins que  $p_j = p_i \forall i, j$ .

## 2.2 (approfondissement, discuté en CM7)

L'équivalent de l'équation maîtresse lorsqu'on considère la description microscopique d'un système classique (hamiltonien) isolé, est l'équation de Liouville, qui décrit l'évolution temporelle de la densité de l'espace des phases de l'ensemble :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

Cette équation est-elle réversible en temps ?

On peut montrer que  $dS/dt = 0$  pour  $S = -k_B \int d^{3N}q d^{3N}p \rho \ln \rho$ , en contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique! Cet apparent paradoxe est encore aujourd'hui source de discussions parmi les experts. Un point de vue répandu considère que l'entropie "fine grained" (à haute résolution dans l'espace des phases) est toujours constante, tandis que l'entropie "coarse grained" grandit en accord avec le deuxième principe. Mais la question est subtile... La définition de Boltzmann apparaît la plus solide, du point de vue physique, tandis que l'argument ci-dessus conduisant à  $dS/dt = 0$  semble découler d'une mauvaise définition et utilisation de l'entropie de Gibbs. Pour une discussion approfondie voir Goldstein et al, "Gibbs and Boltzmann Entropy in Classical and Quantum Mechanics" (<https://arxiv.org/pdf/1903.11870>) et les citations dans l'article.