

# TD6 : Ensemble canonique, entropie de Gibbs

LU3PY403 Thermostatistique - Sorbonne Université

January 15, 2026

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 reversible.

## 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 magnetisation 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  $p_j = p_i \forall i, j$ .