

# Entropie statistique

*Le sujet comporte deux parties : un document à lire en première partie et une série d'exercices à résoudre en seconde partie.*

## Première partie : document à lire

### 1 Présentation microscopique de l'entropie

#### 1.1 Nécessité d'une approche statistique

Considérons l'expérience de Joule-Gay-Lussac avec seulement une molécule dans le compartiment ❶. A partir du moment où le robinet est ouvert, la molécule se déplace librement dans l'ensemble des deux compartiments ❶ et ❷ ; nous avons donc une chance sur deux, à un instant quelconque, de la trouver dans le compartiment ❶. Dans l'expérience suivante, nous doublons la population : deux molécules se trouvent initialement dans A. Dans l'état final, la **probabilité** de trouver deux molécules dans ❶ n'est plus que de  $1/4$ , et celle de trouver autant de molécules dans ❶ que dans ❷ est de  $1/2$ .

Nous venons de faire ici implicitement l'hypothèse selon la quelle tous les états microscopiques possibles, correspondant à la même énergie macroscopique, sont équiprobables. Ce postulat est appelé l'**hypothèse microcanonique**. Il est à la base de tous les raisonnements qui suivront.

Plus nous augmentons le nombre de molécules, plus la probabilité de les trouver également réparties devient grande devant celle de les trouver toutes dans ❶. Il nous apparait donc que l'**irréversibilité** de cette transformation est essentiellement liée au fait que le nombre de molécules concernées soit grand. Une particule prise individuellement ne connaît pas d'irréversibilité. Nous allons donc chercher dans l'étude statistique des comportements microscopiques la source du second principe.

#### 1.2 Notion de macro-état et de micro-état

On appelle **macro-état** un état du système décrit par un ensemble de variables macroscopiques. Dans l'exemple de la détente de Joule-Gay-Lussac, le macro-état est entièrement caractérisé par le nombre de moles gazeuses (ou le nombre de molécules) dans chacun des deux compartiments, la pression du gaz, sa température et le volume des deux récipients.

Cependant, nous savons qu'il est possible d'observer cet état macroscopique en choisissant différemment les molécules, si on les suppose discernables, qui se trouvent dans l'un ou l'autre des deux compartiments. Les diverses molécules peuvent aussi avoir dans chaque compartiment des positions et des vitesses très variées, sans que cela soit apparent à l'échelle macroscopique. Autrement dit, si nous arrivions à prendre des photos à l'échelle microscopique du système dans un certain état macroscopique, nous pourrions observer un très grand nombre de clichés différents qui pourtant se traduiraient tous par les mêmes mesures des paramètres macroscopiques. Chacune de ces répartitions des molécules est appelée un **micro-état**.

De façon générale, un macro-état peut être réalisé par un grand nombre de micro-états. Nous supposons qu'il est possible de les compter, et nous noterons  $\Omega$  le nombre des micro-états réalisant un macro-état donné. Nous allons voir sur un exemple comment relier  $\Omega$  aux paramètres macroscopiques et pourquoi le système isolé évolue vers un macro-état particulier.

#### 1.3 Définition statistique de l'entropie

La définition statistique de l'entropie est issue des travaux de Boltzmann. Elle concerne un système quelconque, qui ne se trouve pas forcément dans un **état d'équilibre** :

À connaître

Si le nombre de micro-états d'un système réalisant un macro-état donné est  $\Omega$ , et si ces micro-états sont équiprobables, l'entropie statistique du système vaut :

$$S = k_B \ln \Omega$$

Dans cette définition  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Lorsque les micro-états  $e_i$  ont des probabilités  $P_i$  différentes, l'expression de l'entropie devient :

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

On retrouve alors facilement la formule de Boltzmann dans le cas de probabilités  $P_i$  égales :

À connaître

$$\begin{cases} \sum_i P_i = 1 \\ P_i = \text{Cste} \end{cases} \Rightarrow \Omega P_i = 1 \Rightarrow P_i = \frac{1}{\Omega}$$

et donc :

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_i \left( \frac{1}{\Omega} \right) \ln \left( \frac{1}{\Omega} \right) = k_B \Omega \left( \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \right) = k_B \ln \Omega$$

## 1.4 Extensivité de l'entropie

Considérons deux systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$  **indépendants** l'un de l'autre, c'est à dire sans interaction, dans des états macroscopiques  $E_1$  et  $E_2$  ; le macro-état  $E_1$  étant réalisé par  $\Omega_1$  micro-états et le macro-état  $E_2$  par  $\Omega_2$  micro-états indépendants des micro-états de  $\Sigma_1$ . Pour un système isolé  $\Sigma$  formé par la réunion de  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ , le nombre de micro-états accessibles est :

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

On en déduit :

$$S = S_1 + S_2$$

L'entropie est donc une grandeur additive ou extensive.

## 2 Entropie et information

Lorsqu'au milieu du XX siècle les télécommunications sont apparues comme l'un des enjeux majeurs de la technique, notion d'information. Dans un souci de simplification des schémas théoriques, on s'est intéressé à une source d'information (une ligne téléphonique, un émetteur radio ou un capteur en physique) délivrant indéfiniment des messages indépendants (des mots, des phrases ou des mesures). Chaque message noté  $i$  est caractérisé par sa probabilité d'apparition  $P_i$ . **Fischer**, en 1929, a proposé le premier que l'on mesure l'**information** portée par le message  $i$  par la quantité  $I_i = -\ln P_i$ , mettant ainsi en évidence le fait qu'un message totalement sûr ( $P_i = 1$ ) ne comporte aucune information alors qu'un message pratiquement impossible ( $P_i \ll 1$ ) en contient une quantité infinie.

**Shannon**, en 1949, a choisi de caractériser une source par sa quantité moyenne d'information par message exprimée par :

$$S = - \sum_i P_i \log P_i$$

Par analogie (au coefficient  $k_B$  près) avec l'expression de Boltzmann, il l'a baptisé l'entropie de la source. Cette entropie s'exprime en divers unités selon le choix de la base logarithmique. L'usage des représentations binaires pour décrire l'information numérique imposera ainsi progressivement le choix de **logarithmes de base 2**, ce qui conduit à exprimer l'entropie en bits par message.

L'entropie d'une source d'information est bien sûr toujours positive et toujours inférieure à  $\ln N$ , si  $N$  est le nombre de message possibles. Elle est nulle si le message est sûr. Elle est maximale si tous les messages sont équiprobables ; elle vaut alors  $S_{max} = \log N$ , ce qui rappelle la formule de l'entropie de Boltzmann à l'équilibre thermodynamique.

Prenons un exemple pour illustrer l'entropie d'information, celui d'une source d'images, par exemple une chaîne de télévision, qui émet des images en noir et blanc. Chaque point de l'image (pixel) prend l'une des 256 valeurs entières allant de 0, pour le noir, à 255, pour le blanc. Nous supposons que les  $N$  pixels d'une image sont indépendants les uns des autres. L'histogramme de l'image est le nombre d'occurrences du niveau de gris  $i$  dans l'image ; il permet d'estimer de façon satisfaisante la probabilité d'apparition du niveau  $i$  par la formule :  $P_i = \frac{h(i)}{N}$ . Et de là permet le calcul de l'entropie de l'image. Une image ordinaire, riche en détails et en contraste, a une entropie de 5 à 7 bits par pixel ; au contraire, une image peu contrastée, où dominent un petit nombre de teintes aura une entropie de 3 ou 4 bits par pixel seulement, et une mire noire et blanche une entropie de 1 bit par pixel. L'entropie maximale d'une telle image ne saurait dépasser 8 bits par pixel (puisque  $8 = \log_2 256$ ).

### 3 Énoncé du second principe

La définition de l'entropie que nous avons donné précédemment relie  $S$  au nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles au système. Ce nombre  $\Omega$  étant fonction du macro-état considéré, l'entropie  $S$  dépend des paramètres macroscopiques associés à ce macro-état.

Si le système est **isolé**, ni les contraintes mécaniques extérieures, telles que le volume de l'enceinte dans laquelle il est enfermé, ni son énergie interne ne peuvent varier. Son état macroscopique d'équilibre correspond donc à des paramètres macroscopiques  $U, V$  et  $n$  (nombre de moles) donnés.

Supposons que le système soit en équilibre alors qu'il est soumis à un ensemble de contraintes  $\Gamma_1$ , et qu'un opérateur modifie ces contraintes, qui deviennent  $\Gamma_2$ , puis laisse le système isolé. Le système se trouve momentanément hors d'équilibre et il évolue vers un nouvel état d'équilibre qui respecte l'ensemble de contraintes  $\Gamma_2$ . Au cours de cette évolution, le système connaît une succession de macro-états  $E_2$  qui ne sont pas des états d'équilibre mais qui **respectent les contraintes**  $\Gamma_2$ , et dont chacun correspond à  $\Omega$  micro-états équiprobables (d'après l'hypothèse microcanonique).

Parmi les états  $E_2$ , **il en existe un pour lequel  $\Omega$  est maximal**. C'est le macro-état le plus probable. Lorsqu'il est atteint, le système se trouve en équilibre. Le nombre  $\Omega$ , et par conséquent l'entropie, ont donc augmenté pendant l'évolution du système et ils ont leurs valeurs maximales  $\Omega_{max}$  et  $S_{max}$  lorsque l'état d'équilibre  $E_{2eq}$  est atteint. Le système ne peut pas revenir d'un état beaucoup plus probable à un état beaucoup moins probable. Par conséquent cette évolution est irréversible.

Nous énoncerons le second principe de la thermodynamique sous la forme :

À Connaître :

**Pour tout système matériel, il existe une fonction d'état  $S$  nommée entropie, qui dépend des paramètres macroscopiques. A cours d'une transformation irréversible du système isolé, son entropie ne peut qu'augmenter. Elle est maximale lorsque l'état d'équilibre est atteint.**

## Deuxième partie : exercices

### Exercice 1 : Expérience de JGL

On considère une détente de Joule-Gay-Lussac représenté ci-dessous.

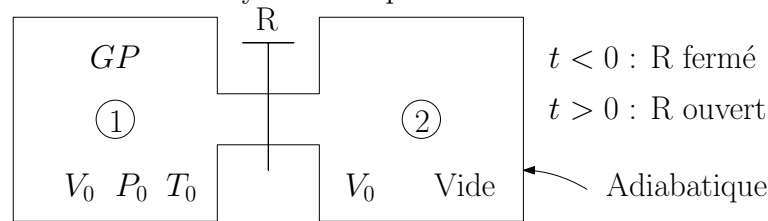


Figure 1 – Expérience de JGL

- On considère un état final correspondant à :

$$N_1 = \frac{N}{2} + n$$

$$N_2 = \frac{N}{2} - n$$

- Exprimer le nombre de micro-états correspondant à cet état final.
- En déduire la probabilité  $P(n)$  d'obtention de ce macro-état.
- Pour  $N$  suffisamment grand,  $P(n)$  s'écrit :

$$P(n) = P(0) \exp\left(\frac{-4n^2}{N}\right)$$

Représenter  $P(n)$ , pour qu'elle valeur de  $n_0$  cette probabilité est-elle maximale ?

- On considère le macro-état correspondant à  $n = n_0$ .
  - Déterminer le nombre de micro-états correspondants.
  - En utilisant la formule de Stirling :

$$\ln(X!) \approx X \cdot \ln X$$

Pour  $X \gg 1$ .

Donner l'expression de la variation d'entropie statistique du système. On pourra supposer que l'entropie initiale est nulle.

- Retrouver ce résultat par une approche classique.

### Exercice 2 : Théorème de Gibbs et entropie de mélange

- Justifier d'après la définition statistique de l'entropie le théorème de Gibbs :

**L'entropie d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des entropies de ses divers constituants à la même température, occupant tout le volume, sous une pression égale à leur pression partielle.**

- Deux compartiments ( $C_1$ ) et ( $C_2$ ) de volume  $V_1$  et  $V_2$ , aux parois adiabatiques, renferment respectivement  $n_1$  moles d'un gaz parfait  $G_1$  et  $n_2$  moles d'un gaz parfait  $G_2$  dans les mêmes conditions de température  $T_0$  et de pression  $P_0$ . L'ouverture du robinet qui les relie permet de mélanger les deux gaz.

- (a) Dans une approche classique, déterminer température et pression finales du système.  
 (b) On admet que le nombre de micro-états d'un gaz parfaits (caractérisé par le nombre de particules  $N$ , volume  $V$ , énergie interne  $U$ ) vaut :

$$\Omega = KV^N U^{\alpha N}$$

Où  $K$  est une constante et où :

$$\alpha = \frac{C_{v,molaire}}{R}$$

Déterminer les nombres de micro-états correspondant :

- ✗ A l'état initial de chaque gaz parfait ( $\Omega_{1i}$  et  $\Omega_{2i}$ )
  - ✗ A l'état final (correspondant au macro état d'écrit à la question précédente) de chaque gaz parfait ( $\Omega_{1f}$  et  $\Omega_{2f}$ )
- (c) En déduire la variation d'entropie statistique du système. Comparer avec une approche classique et conclure.  
 (d) Pouvaient-on utiliser le même raisonnement si  $G_1 = G_2$  ?

### Exercice 3 : Énergie interne et entropie d'un système thermalisé

Soit un système thermalisé à la température  $T$  et isolé, constitué de  $N$  particules identiques mais discernables, d'énergie totale  $U$  pouvant occuper aléatoirement les niveaux d'énergie  $E_1, E_2, \dots, E_q$  (on notera  $N_1, N_2, \dots, N_q$  le nombre de particules dans ces différents niveaux d'énergie).

1. Rappeler la définition du facteur de Boltzmann. En déduire :

- ✗ Le nombre de particules  $N_i$  dans le niveau d'énergie  $E_i$ ,
- ✗ La probabilité  $P_i$  d'occupation du niveau d'énergie  $E_i$  en fonction de  $E_i, k_B$  et  $T$ . Pour la suite on introduira la fonction  $Z$  telle que :

$$Z = \sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)$$

2. Exprimer l'énergie  $U$  du système. En remarquant que :

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T}$$

Donner une expression de  $U$  en fonction de  $N, k_B, T$  et  $Z$ .

3. Déterminer l'entropie statistique du système. En utilisant la formule de Sirtling :

$$\ln(X!) \approx X \cdot \ln X$$

Pour  $X \gg 1$ .

Montrer que :

$$S = Nk_B T \frac{\partial [T \cdot \ln Z]}{\partial T}$$

4. Le troisième principe de la thermodynamique s'énonce comme suit :

**L'entropie d'un corps pur tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro.**

- ✗ Exprimer la probabilité  $P_i$  d'occupation du niveau d'énergie  $E_i$  en fonction de  $E_i - E_q$  ( $q$  variant de 0 à  $N$ ), de  $k_B$  et de  $T$ .
- ✗ Montrer que quand  $T$  tend vers 0, toutes ces probabilités tendent vers zéro sauf une que l'on précisera.
- ✗ Justifier que l'on retrouve ainsi l'énoncé du troisième principe de la thermodynamique.

## Exercice 4 : Modèle d'un solide ferromagnétique

Un solide est modélisé par une chaîne unidimensionnelle de  $N$  atomes fixes situés aux points d'abscisses  $x = na$  avec  $1 \leq n \leq N$ ,  $a$  donné et  $N \gg 1$ . Chaque atome possède un moment magnétique porté par  $(Ox)$  dont la mesure algébrique sur  $(Ox)$  vaut  $+m$  ou  $-m$  et interagit avec ses deux voisins : l'énergie potentielle d'interaction vaut  $-J$  si les deux moments magnétiques sont de même sens et  $+J$  s'ils sont de sens opposés,  $J$  étant une constante positive.

1. On définit une paramètre d'état sans dimension  $z$  tel que le nombre d'atomes dont le moment magnétique est  $+m$  vaut :

$$N^+ = \frac{(1+z)N}{2}$$

Les valeurs de  $N$  et  $N^+$  sont suffisamment élevées pour permettre une approche probabiliste.

Exprimer le moment magnétique moyen  $\langle m \rangle$  en fonction de  $N$ ,  $z$  et de  $m$ .

2. Exprimer l'entropie statistique du solide en fonction de  $N$ ,  $k_B$  et  $z$  en utilisant la formule de Stirling :

$$\ln(X!) \approx X \cdot \ln X$$

Pour  $X \gg 1$ .

3. Exprimer l'énergie d'interaction moyenne  $\langle e^+ \rangle$  (respectivement  $\langle e^- \rangle$ ) d'un atome de moment magnétique égal à  $+m$  (respectivement égal à  $-m$ ) avec son voisin de droite en fonction de  $J$  et de  $z$ . En déduire l'énergie interne  $U$  en fonction de  $N$ ,  $J$  et  $z$ .
4. Les expressions obtenues pour  $S$  et pour  $U$  décrivent la fonction caractéristique  $S(U)$  par les équations paramétriques  $S(z)$  et  $U(z)$ . En exprimant la température thermodynamique :

$$T = \frac{dU}{dS}$$

établir une relation entre  $T$ ,  $z$ ,  $k_B$  et  $J$  : on pensera à introduire la fonction  $\operatorname{argth}$ . En supposant alors la température fixée, discuter graphiquement la possibilité d'avoir  $z \neq 0$ , c'est à dire un état ferromagnétique.

## Exercice 5 : Équilibre statistique d'un fil de laine

On considère un fil de laine formé de  $N$  molécules indépendantes alignées. Chaque molécule peut occuper l'un des deux états suivants :

- ✕ l'état fondamental, de longueur  $L$  et d'énergie  $e_1$
- ✕ l'état excité, de longueur  $L - a$  et d'énergie  $e_2$

On pose  $e_2 - e_1 = \Delta e > 0$ .

Un macro-état est caractérisé par la longueur du fil de laine, qu'on écrira  $L(n)$ .

1. Relier la longueur  $L(n)$  du fil au nombre  $n$  de molécules dans l'état fondamental.
2. Exprimer en fonction de  $n$  l'énergie  $E(n)$  du fil.
3. Dénombrer les  $\Omega(n)$  micro-états du fil permettant de réaliser un macro-état de longueur  $L(n)$ .
4. Exprimer alors l'entropie  $S(n)$  du fil ;  $N$  étant un nombre très élevé, donner de l'entropie une forme approchée en utilisant la formule de Stirling limitée aux deux premiers termes :

$$\ln(X!) \approx X \cdot \ln X$$

Pour  $X \gg 1$ .

5. Le fil est en contact avec un thermostat à la température  $T$ . Lorsqu'un système est soumis à une telle contrainte, on montre que son état d'équilibre est celui dans lequel la fonction  $F(n) = E(n) - TS(n)$  est minimale. Déterminer la valeur  $\tilde{n}$  de  $n$  à l'équilibre ainsi que la longueur du fil. Quelle conséquence pratique peut-on tirer de cette étude ?