

Partie 2

Entropie statistique et ensemble microcanonique

- I. Entropie statistique
- II. Application à l'ensemble microcanonique (N, V, E)
- III. Dénombrement des microétats

Objectifs

- Valeur d'une grandeur thermodynamique :

$$X = \bar{X} = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m$$

- Nous allons mettre en place les outils permettant :
 - De connaître l'expression des \mathcal{P}_m
 - De savoir compter les microétats

Partie 2

Entropie statistique et ensemble microcanonique

- I. Entropie statistique
- II. Application à l'ensemble microcanonique (N, V, E)
- III. Dénombrement des microétats

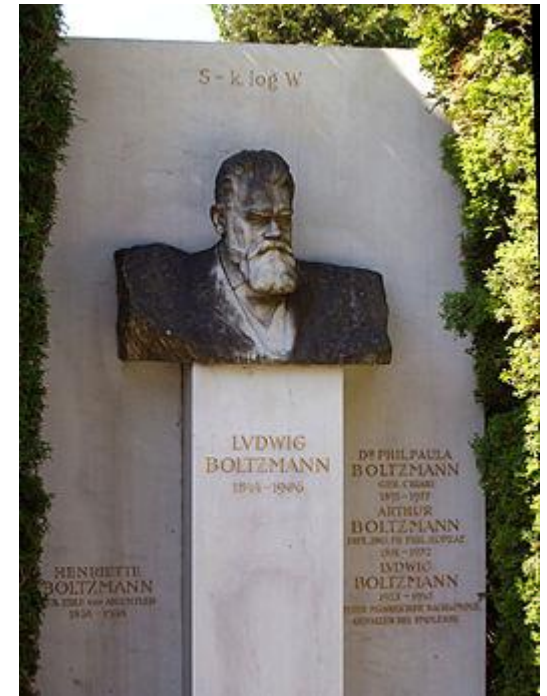
I-1) Interprétation microscopique « historique » de l'entropie

- Interprétation statistique de l'entropie - Formule de Boltzmann (1877) :

$$S = k_B \ln \Omega$$



- Propriétés de l'entropie ainsi définie :
 - Additivité : $S = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$
 - Troisième principe : $S(0K, cr) = 0$
 - Plus Ω est grand, plus S aussi : notion de « désordre »
- Formule « réobtenue » dans le cadre de la théorie de l'information de Shannon (1949)



I-2) Théorie de l'information et fonction de Shannon (entropie)

- Ensemble de Ω évènements m possibles, chacun avec une probabilité \mathcal{P}_m

- Information associée à l'observation d'un évènement :

$$I_m = -\lambda \ln \mathcal{P}_m \quad \lambda > 0$$

Information d'autant plus grande que \mathcal{P}_m est petit

- Entropie (fonction) de Shannon associée à l'ensemble des évènements :

$$\mathcal{S} = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m I_m = -\lambda \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

- Mesure le manque d'information sur l'ensemble des évènements

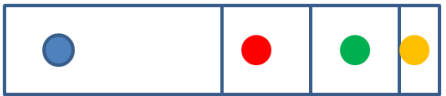

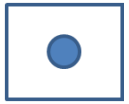
I-2) Théorie de l'information et fonction de Shannon (entropie)

- Recherche d'un livre dans une bibliothèque avec des livres de couleur
- Connaissance de la couleur du livre donne plus ou moins d'information selon le nombre de livres de cette couleur
- A l'aide de la théorie de l'information :

$$I_m = -\lambda \ln \mathcal{P}_m$$

$$S = -\lambda \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

$$\lambda = 1/\ln 2 \quad (\text{Information exprimée en bits})$$

Distribution	Livres bleus	Livres rouges	Livres verts	Livres jaunes	Entropie de Shannon
	$\mathcal{P}_b = 0,5$ $I_b = 1$	$\mathcal{P}_r = 0,2$ $I_r = 2,32$	$\mathcal{P}_v = 0,2$ $I_v = 2,32$	$\mathcal{P}_j = 0,1$ $I_j = 3,32$	$S = 1,76$
	$\mathcal{P}_b = 0,25$ $I_b = 2$	$\mathcal{P}_r = 0,25$ $I_r = 2$	$\mathcal{P}_v = 0,25$ $I_v = 2$	$\mathcal{P}_j = 0,25$ $I_j = 2$	$S = 2$
	$\mathcal{P}_b = 1$ $I_b = 0$	$\mathcal{P}_r = 0$ $I_r = 0$	$\mathcal{P}_v = 0$ $I_v = 0$	$\mathcal{P}_j = 0$ $I_j = 0$	$S = 0$

I-2) Théorie de l'information et fonction de Shannon (entropie)

- Ensemble de Ω évènements possibles m chacun avec une probabilité \mathcal{P}_m

- Information associée à l'observation d'un évènement :

$$I_m = -\lambda \ln \mathcal{P}_m \quad \lambda > 0$$

Information d'autant plus grande que \mathcal{P}_m est petit

- Entropie (fonction) de Shannon associée à l'ensemble des évènements :

$$\mathcal{S} = -\lambda \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

- Mesure le manque d'information sur l'ensemble des évènements
- Maximale si tous les évènements sont équiprobables

- Entropie thermodynamique :

$$S \equiv \mathcal{S}(\lambda = k_B) = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

I-3) Le principe d'entropie maximum

- Quelle est la loi de distribution des probabilités des microétats $\{\mathcal{P}_m\}$?

- Principe d'entropie maximum :

La loi de distribution des probabilités $\{\mathcal{P}_m\}$ des microétats d'un système à l'équilibre thermodynamique est celle qui maximise l'entropie du système compte tenu des contraintes qui lui sont appliquées

- Problème de maximisation de fonction :

- Il existe des relations entre les \mathcal{P}_m :

- ✦ Normalisation de la loi de probabilités :

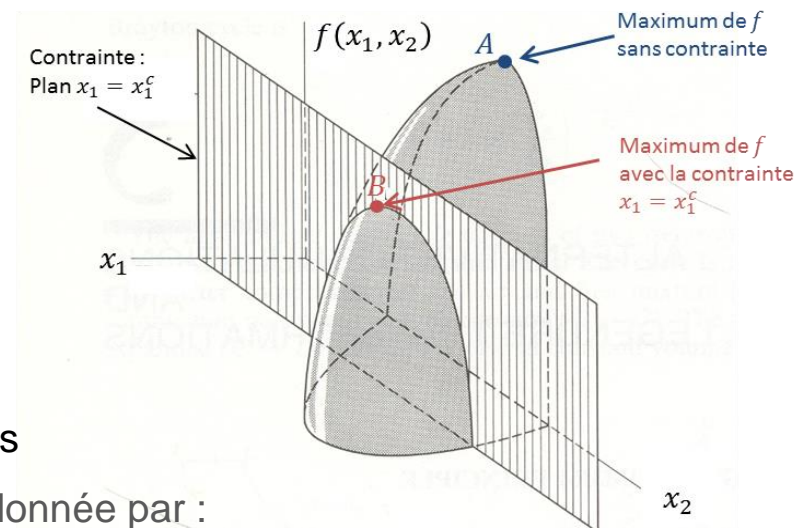
$$\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m = 1$$

- ✦ Autres contraintes dues aux paramètres extérieurs fixés

- Les \mathcal{P}_m ne sont pas indépendants et la solution **n'est pas** donnée par :

$$\forall m, \quad \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \mathcal{P}_m} = 0$$

- Optimisation sous contrainte : **méthode des multiplicateurs de Lagrange**



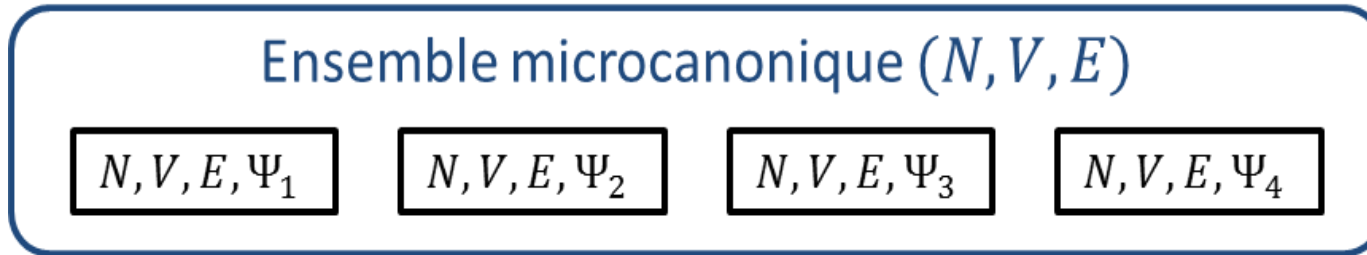
Partie 2

Entropie statistique et ensemble microcanonique

- I. Entropie statistique
- II. Application à l'ensemble microcanonique (N, V, E)
- III. Dénombrement des microétats

II-1) Description de l'ensemble microcanonique

- Description des microétats :



$$N_m = N$$

$$\varepsilon_m = \bar{\varepsilon} = E$$

$$V_m = V$$

- Contrainte sur la distribution des \mathcal{P}_m : normalisation de la loi de distribution

$$\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m = 1$$

- Méthode des multiplicateurs de Lagrange :

- Ecriture de la contrainte sous la forme $G(\{\mathcal{P}_m\}) = 0$

- Maximisation de la fonction $\Psi(\{\mathcal{P}_m\})$:

$$\Psi(\{\mathcal{P}_m\}) = \mathcal{S}(\{\mathcal{P}_m\}) - \alpha G(\{\mathcal{P}_m\}) = - \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m - \alpha \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m - 1 \right]$$

α : Multiplicateur de Lagrange

II-2) Probabilités des microétats dans l'ensemble microcanonique

$$\Psi(\{\mathcal{P}_m\}) = \mathcal{S}(\{\mathcal{P}_m\}) - \alpha G(\{\mathcal{P}_m\}) = - \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m - \alpha \left[\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m - 1 \right]$$

- Condition d'extrémalité de Ψ :

$$\forall m, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \mathcal{P}_m} = 0 = -\ln \mathcal{P}_m - 1 - \alpha \quad \Rightarrow \quad \mathcal{P}_m = e^{-1-\alpha} = c^{te}$$

- Valeur de α : obtenue en utilisant la contrainte

$$\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m = 1 = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-1-\alpha} = \Omega(N, V, E) e^{-1-\alpha}$$

$$\mathcal{P}_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)}$$

Dans l'ensemble (N, V, E) , tous les microétats sont équiprobables
 $\Omega(N, V, E)$: Dégénérescence du niveau d'énergie E , fonction de partition
dans l'ensemble micro-canonique

Il suffit de savoir compter les microétats !!

II-3) Obtention des grandeurs thermodynamiques

- Entropie : on retrouve la formule de Boltzmann

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

$\ln \Omega(N, V, E)$ est relié au potentiel thermodynamique !

- Grandeur « mécanique » X (énergie, volume, ...):

$$X = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \sum_{m=1}^{\Omega} X_m$$

- Variables d'état : utilisation du potentiel thermodynamique

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E,N}$$

II-3) Obtention des grandeurs thermodynamiques

- Entropie : on retrouve la formule de Boltzmann

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

- Grandeur « mécanique » X (énergie, volume, ...):

$$X = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \sum_{m=1}^{\Omega} X_m$$

- Variables d'état : utilisation du potentiel thermodynamique

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E,N} \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E,V}$$

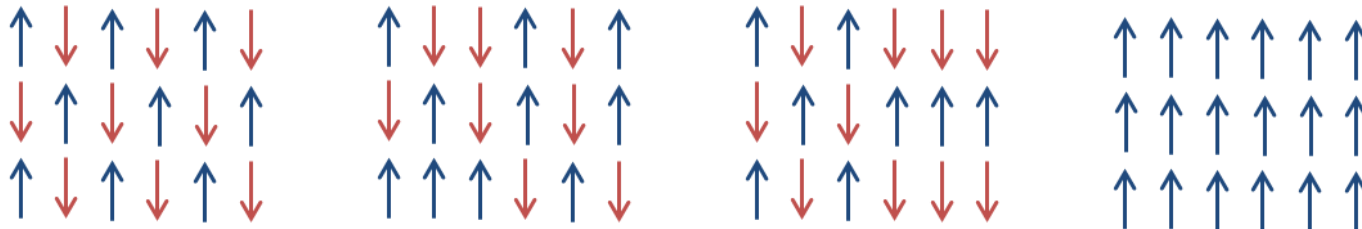
II-4) Exemple : entropie résiduelle de CO

- Entropies expérimentales et calculées à 298K

Constituant	CH_4	CO	CO_2
S_{calc} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186,3	197,7	213,8
S_{exp} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186,3	193	213,7

$$S_{exp}(T) = S_{exp}(0K) + \int_0^T nC_p(T) \frac{dT}{T}$$

- Entropie résiduelle : $S_{rés} = S_{calc} - S_{exp}$
 - Entropie due aux défauts qui persistent dans un cristal même à 0K
 - Due au nombre de microétats accessibles à 0K (considérés d'énergie identique)
- Exemple de CO :
 - Entropie résiduelle expérimentale : $S_{rés}^{exp} = 4,7 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$
 - Orientations relatives possibles des molécules de CO



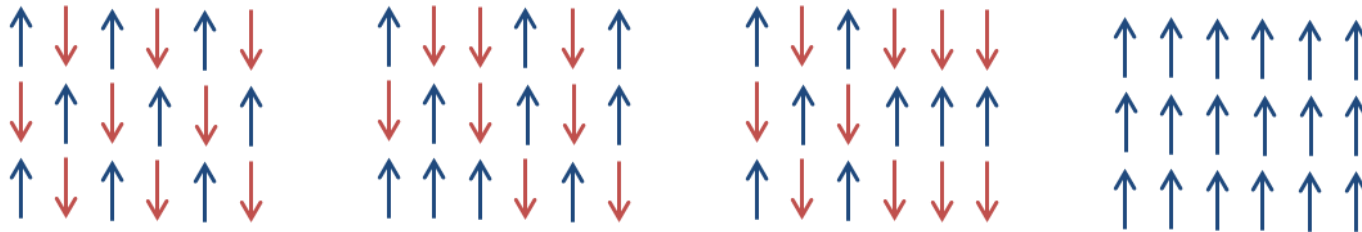
II-4) Exemple : entropie résiduelle de CO

- Entropie résiduelle :

- Entropie due aux défauts qui persistent dans un cristal même à 0K
- Egale au nombre de microétats accessibles à 0K (considérés d'énergie identique)

- Exemple de CO :

- Entropie résiduelle expérimentale : $S_{res}^{exp} = 4,7 \text{ J. mol}^{-1}. \text{K}^{-1}$
- Orientations relatives possibles des molécules de CO



- Pour chaque molécule, il y a 2 orientations possibles donc en tout $\Omega = 2^N$ microétats
- Entropie résiduelle pour 1 mole : $S_{rés} = \mathcal{N}_A k_B \ln 2 = R \ln 2 = 5,763 \text{ J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}$
- D'où provient l'écart avec l'expérience ?

Partie 2

Entropie statistique et ensemble microcanonique

- I. Entropie statistique
- II. Application à l'ensemble microcanonique (N, V, E)
- III. Dénombrement des microétats

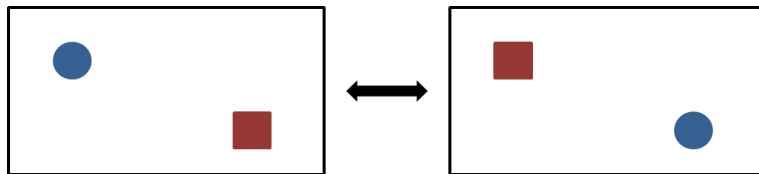
III-1) Particules discernables et indiscernables

- Particules discernables : on peut numéroter/étiqueter les particules pour les repérer

- Impact sur le nombre de microétats :

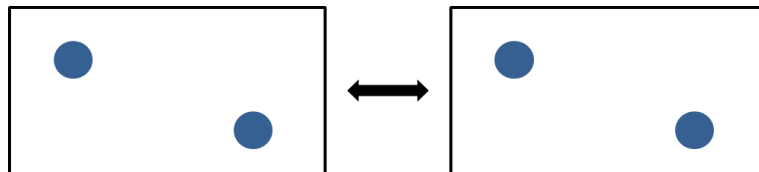
- Exemple « classique » : 2 particules dont on échange l'état

- Particules discernables :



2 microétats différents

- Particules indiscernables :



1 seul microétat

- Particules microscopiques (électrons, atomes, molécules) :

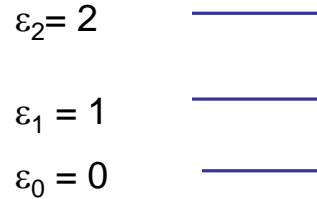
- Indiscernables
- Exception : particules localisées, par exemple aux nœuds d'un système cristallin
- Attention lors du dénombrement des microétats

III-1) Particules discernables et indiscernables

- 3 niveaux d'énergie :
 $\varepsilon_2 = 2$ ———
 $\varepsilon_1 = 1$ ———
 $\varepsilon_0 = 0$ ———
- 3 particules discernables ● ● ●
- Plusieurs particules peuvent occuper le même niveau d'énergie
- Combien de microétats d'énergie $E = 2$ sont-ils possibles ?

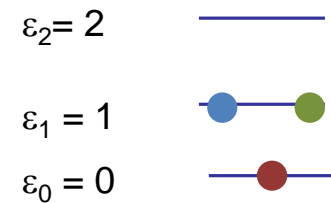
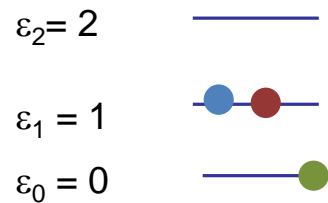
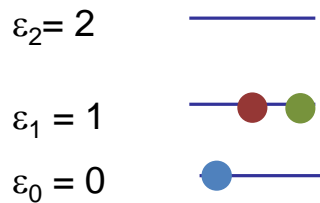
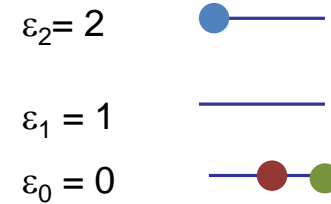
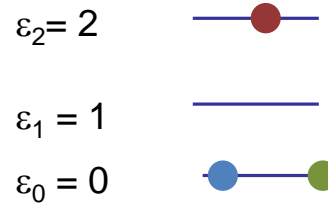
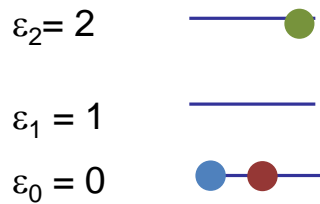
III – Particules discernables et indiscernables

- 3 niveaux d'énergie :



- 3 particules discernables ● ● ●

- Combien de microétats d'énergie $E = 2$ sont-ils possibles ?



6 microétats

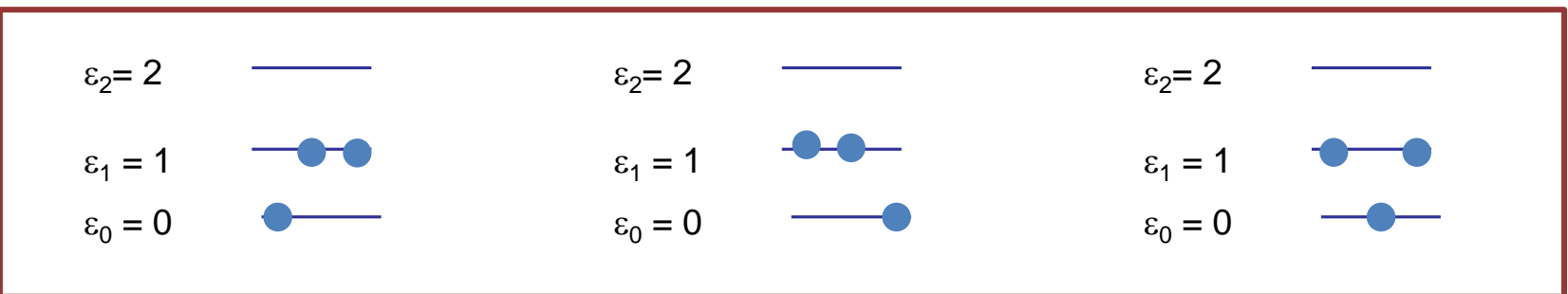
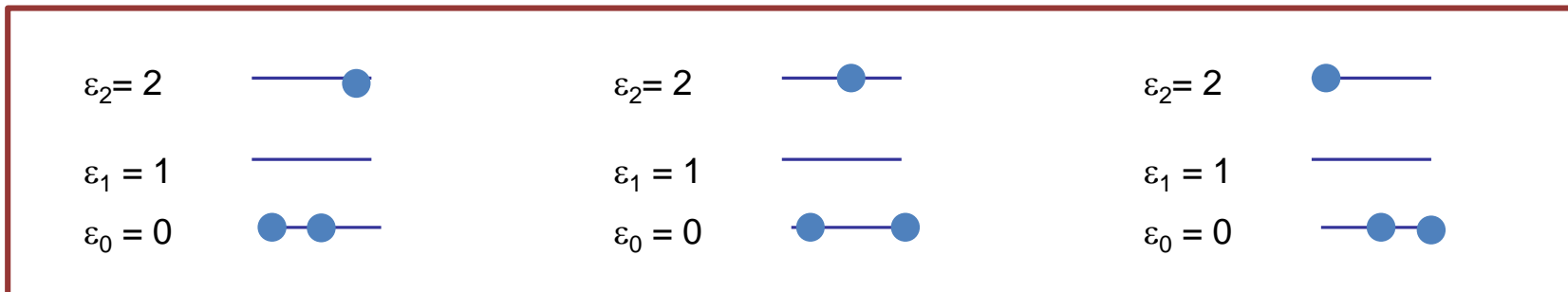
III-1) Particules discernables et indiscernables

- 3 niveaux d'énergie :

$\varepsilon_2 = 2$	_____
$\varepsilon_1 = 1$	_____
$\varepsilon_0 = 0$	_____

- 3 particules discernables ● ● ●

- Combien de microétats d'énergie $E = 2$ sont-ils possibles ?



2 microétats

III-2) Statistiques quantiques

- Les particules quantiques sont indiscernables
- Deux types de particules :
 - Fermions :
 - ✦ Spin demi-entier
 - ✦ Fonction d'onde antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules
 - ✦ Principe d'exclusion de Pauli
 - ✦ Exemples : e^- , H^+ , 3He , ^{13}C , muons
 - Bosons :
 - ✦ Spin entier
 - ✦ Fonction d'onde inchangée par permutation de deux particules
 - ✦ Pas de limitation d'occupation des états
 - ✦ Exemples : photon, H , 4He , gluons
- Dénombrement des états différent selon le type de la particule

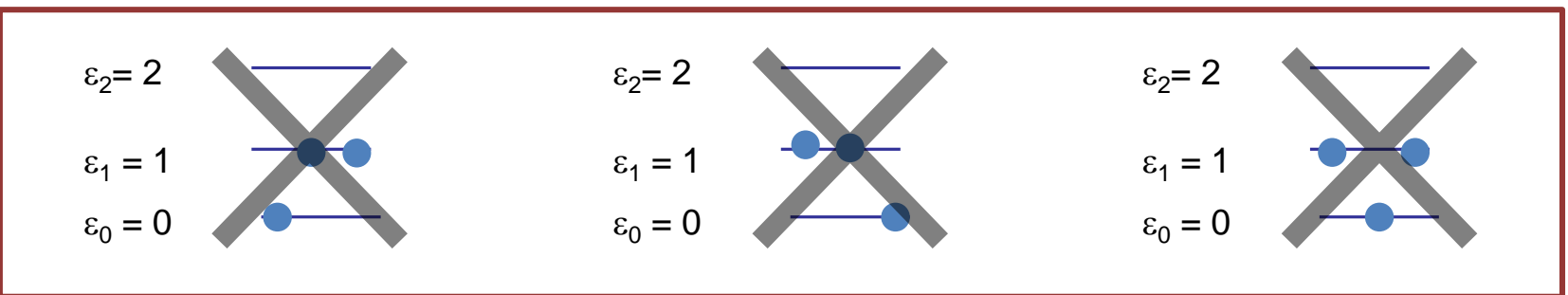
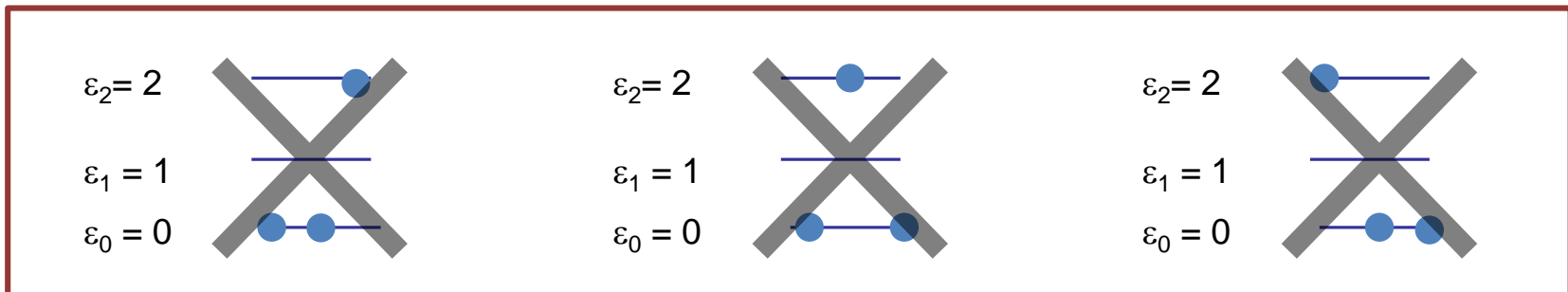
III-2) Bosons et fermions – comptage des microétats

- 3 niveaux d'énergie :

$\varepsilon_2 = 2$	—
$\varepsilon_1 = 1$	—
$\varepsilon_0 = 0$	—

- 3 particules discernables ● ● ●

- Combien de microétats d'énergie $E = 2$ sont-ils possibles ?

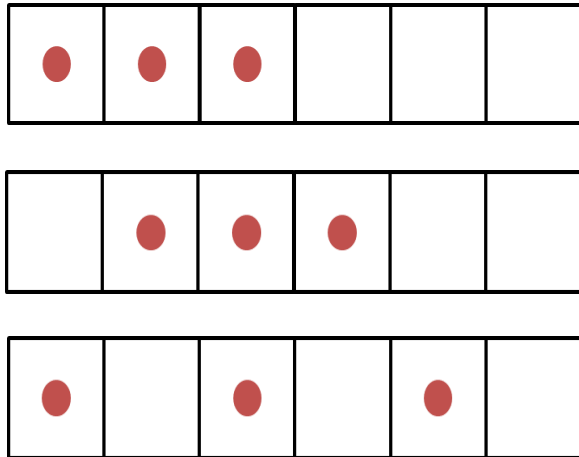


2 microétats pour les bosons

Aucun pour les fermions

III-2) Fermions : statistique de Fermi-Dirac

- N particules **indiscernables** à placer dans g états (« cases quantiques ») dégénérés
- Occupation d'un état : 0 ou 1 particules



- Condition obligatoire : $g \geq N$
- Nombre de microétats :

Statistique de Fermi-Dirac

$$\Omega_{FD} = \frac{g!}{N! (g - N)!} = \binom{g}{N} = C_g^N$$

III-2) Bosons : Statistique de Bose-Einstein

- N particules **indiscernables** à placer dans g états (« cases quantiques ») dégénérés
- Pas de limitation d'occupation des cases quantiques



- Dénombrement des microétats :

Arrangement de $(N + g - 1)$ objets (N particules et $(g - 1)$ séparations entre cases quantiques)

Statistique de Bose-Einstein

$$\Omega_{BE} = \frac{(N + g - 1)!}{N! (g - 1)!}$$

Permutation des séparations

Permutation des particules

III-2) Condition de haute dilution : Statistique de Maxwell-Boltzmann

- Condition de haute dilution : $g \gg N$

$$\Omega_{FD} = \frac{g!}{N! (g-N)!} = \frac{g \times (g-1) \times \dots \times (g-N+1)}{N!} \simeq \frac{g^N}{N!}$$

$$\Omega_{BE} = \frac{(N+g-1)!}{N! (g-1)!} = \frac{(N+g) \times (N+g-1) \times \dots \times g}{N!} \simeq \frac{g^N}{N!}$$

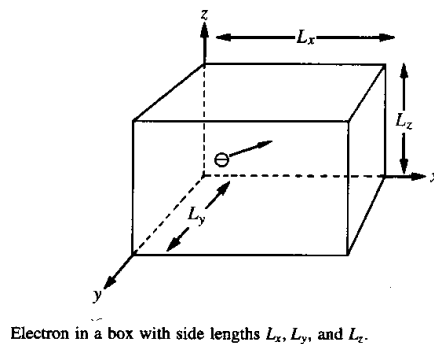
- Les deux statistiques tendent vers la même limite : statistique de Maxwell-Boltzmann

$$\Omega_{FD}, \Omega_{BE} \xrightarrow{g \gg N} \Omega_{MB} = \frac{g^N}{N!}$$

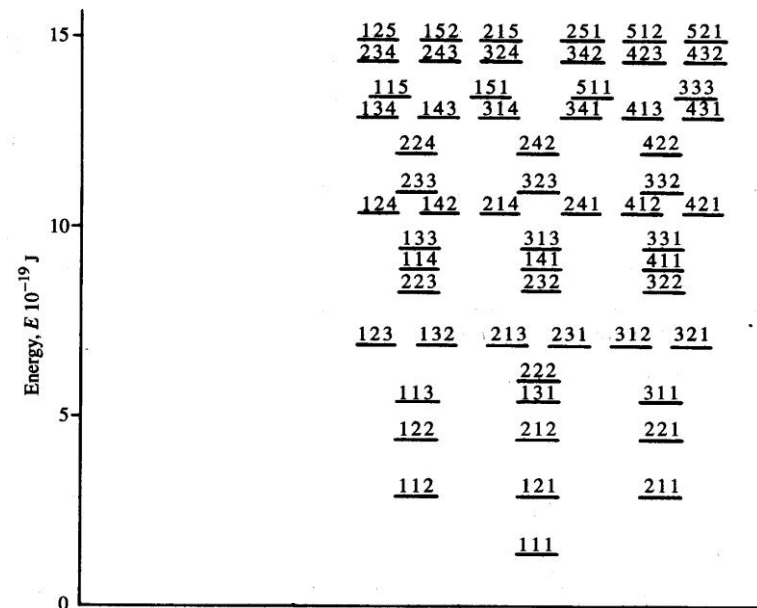
- Conclusion : quand le nombre d'états disponibles est grand devant le nombre de particules, il n'est plus nécessaire de s'occuper du caractère fermion/boson des particules lors du dénombrement des états
- Est-ce que cette condition est souvent satisfaite ?

III-3) Dégénérescence des états de translation

- Dans les systèmes moléculaires, il existe toujours des états de translation accessibles à température ambiante : quel est leur nombre ?
- Translation d'une particule contenue dans une boîte cubique



$$\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$



Etats d'énergie pour 1 molécule

- Caractéristique des niveaux d'énergie :
 - Niveaux d'énergie dégénérés (par symétrie ou accidentellement)
 - Ecart entre les niveaux diminue à mesure que l'énergie augmente : l'énergie de translation devient une grandeur continue

III-3) Densité des états de translation

- Différence d'énergie entre deux états de translation :

- $\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

- $\Delta\varepsilon_{tr} \sim \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$

- Applications numériques :

- Molécule de H_2 ($m = 3,34 \cdot 10^{-27}$ kg) située dans un cube de côté $1 \mu\text{m}$

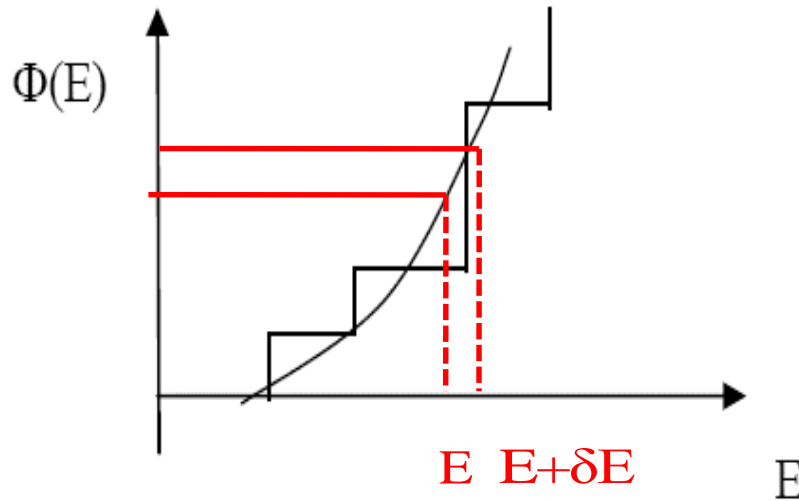
- $\Delta\varepsilon_{tr} \sim 1,62 \cdot 10^{-29}$ J

- A comparer avec $k_B T \simeq 4,14 \cdot 10^{-21}$ J à 300K

- On peut donc considérer l'énergie de translation comme continue

III-3) Dégénérescence et densité d'états - définitions

- Dégénérescence $\Omega(E)$ d'un niveau d'énergie E : nombre d'états d'énergie E
- Densité d'états $\rho(E)$: nombre d'états par unité d'énergie $\rho(E) = \frac{\partial \Omega}{\partial E}$
- Calcul de la densité d'états :
 - Nombre d'états d'énergie inférieure à E : $\Phi(E)$



- Nombre d'états d'énergie comprise entre E et $(E + \delta E)$:

$$\Omega(E, \delta E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E)$$

- Densité d'état : $\rho(E) = \frac{\Phi(E + \delta E) - \Phi(E)}{\delta E} \approx \frac{\partial \Phi}{\partial E}$

III-3) Estimation de la densité des états de translation

- Représentation graphique des états de translation :

- 1 état = 1 nœud d'un réseau cubique d'arête 1
- Chaque état « occupe un volume » unitaire

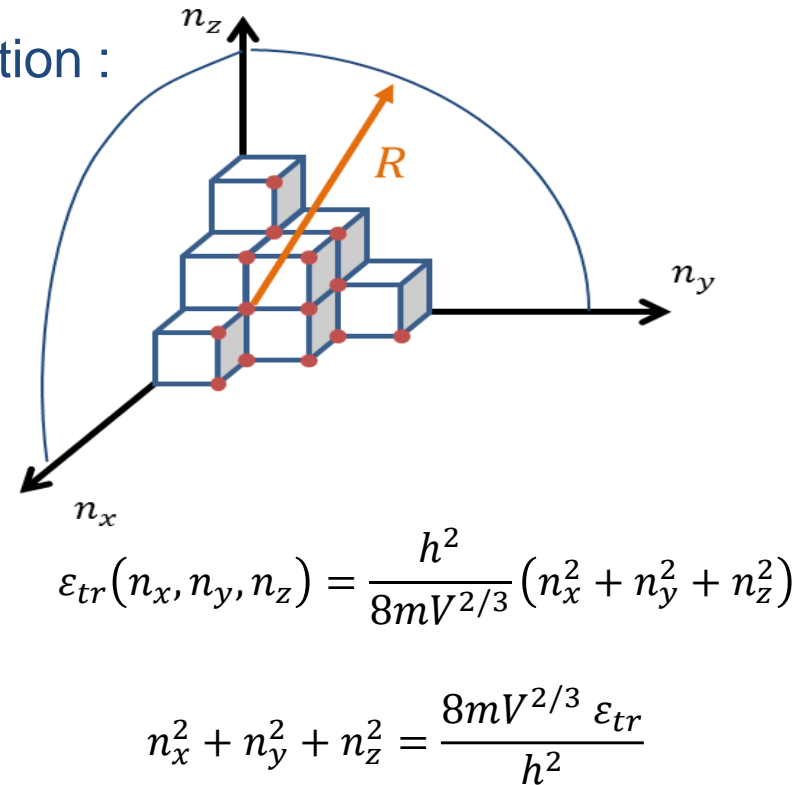
- Nombre d'états d'énergie inférieure à E :

$$\Phi_{tr}(E) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8mV^{2/3}E}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{8mE}{h^2} \right)^{3/2}$$

Volume d'une sphère

- Densité d'états de translation :

$$\rho_{tr}(E) = \frac{\partial \Phi_{tr}}{\partial E} = \frac{\pi V}{4} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$



III-3) Densité des états de translation : condition de haute dilution

- Ordres de grandeur :

- Une particule de H_2 en translation à 300K :

- ✦ $E = 3k_B T/2 \simeq 6,21 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

- ✦ Nombre d'états d'énergie E à 10^{-23} J près : $\Omega(E) = \rho_{tr}(E) \delta E \sim 10^{10}$

- Une mole de molécules de H_2 dans 1 dm^3 à 300K :

- ✦ $\rho_{tr}(N, E) = \frac{V^N}{N! \Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3N/2} E^{(3N/2)-1}$

- ✦ $\Omega(E, \delta E) = \rho_{tr}(E) \delta E \sim 10^{10^{23}}$

- Condition de haute dilution :

- $\Phi_{tr}(E) = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{8mE}{h^2} \right)^{3/2} \gg N$

- $A(m, \rho, T) = \frac{6}{\pi} \rho \left(\frac{h^2}{12mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1$

- Applicable pour des systèmes moléculaires :
à faible densité et haute température
(en pratique très souvent vérifié)

Particule	T (K)	$A(m, \rho, T)$
<i>He</i> (g)	4	0,11
<i>He</i> (l)	4	1,6
<i>Ne</i> (g)	27	$8,2 \cdot 10^{-5}$
<i>Ne</i> (l)	27	$1,1 \cdot 10^{-2}$
<i>Kr</i> (g)	127	$2,0 \cdot 10^{-7}$
<i>Kr</i> (l)	127	$5,4 \cdot 10^{-5}$
e^- dans <i>Na</i> (s)	300	1465,0

III-3) Condensation de Bose-Einstein

- Bosons : à basse température, toutes les particules peuvent occuper le même état fondamental
- Apparition de propriétés très particulières
- Exemple : superfluidité de l'Helium, supraconductivité...

<https://www.youtube.com/watch?v=LSyRqJBZTVk>

<https://www.youtube.com/watch?v=9FudzqfpLLs>

Bilan / à retenir

- Définition des entropies statistiques et thermodynamique $S \equiv \mathcal{S} = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$
- Loi de distribution des microétats :
 - Maximisation de l'entropie sous contrainte (méthode des multiplicateurs de Lagrange)
 - Dans l'ensemble microcanonique, les microétats sont équiprobables
- Retrouver l'expression des grandeurs thermodynamiques à l'aide du potentiel thermodynamique
- Dénombrement des microétats :
 - Statistique de Fermi-Dirac, Bose-Einstein et leur limite Maxwell-Boltzmann
 - Condition de haute-dilution
- La suite du programme :
 - « Généralisation » aux autres ensembles statistiques
 - Applications : « retrouver » (et mieux : comprendre !) la thermodynamique classique