

Entropie statistique

Arnaud Dupont

27 mars 2021

Résumé

Dans cette leçon, on rappellera brièvement les bases de l'entropie en thermodynamique, puis on introduira la notion d'entropie statistique, en aboutissant à la formulation du principe fondamental de la mécanique statistique dans l'ensemble microcanonique, pour finalement montrer quelles grandeurs peuvent être (re)trouvées à partir de celle-ci. Cette leçon a fait d'objet de critiques que j'ai tenté de regrouper plus bas dans le document.

Table des matières

1	Contexte de la leçon	2
2	Introduction	2
2.1	En thermodynamique, première conception de l'entropie	2
3	L'entropie en physique statistique	3
3.1	Entropie d'une distribution uniforme de probabilités	3
3.2	Entropie d'une distribution quelconque	4
4	Applications aux systèmes isolés	6
4.1	Ensemble microcanonique et postulat fondamental de la physique statistique	6
4.2	Entropie statistique et irréversibilité	7
4.3	Utilisation de l'entropie comme fonction génératrice des propriétés thermodynamiques	8
4.3.1	Densité d'états	8
4.3.2	La température	10
4.3.3	La capacité calorifique	10
4.3.4	La pression	11
4.3.5	Le potentiel chimique	11

5	Conclusion	11
6	Critiques sur cette leçon	11

1 Contexte de la leçon

Niveau scolaire : Cette leçon se placera probablement dans un niveau L3.

Prérequis : Cette leçon requiert d'être familier avec la thermodynamique, les notions de microétats et macroétats (physique quantique), ainsi que certains outils mathématiques (hypersphères, formule de Stirling, statistiques, probabilités).

Bibliographie :

- Texier, C. et Roux, G. (2017). *Physique statistique, Des processus élémentaires aux phénomènes collectifs*. Dunod.
- Ngô, C. et Ngô, H. (2008). *Physique statistique, Introduction (3^e édition)*. Dunod.

2 Introduction

2.1 En thermodynamique, première conception de l'entropie

Une des problèmes fondamentaux auxquelles la thermodynamique a dû répondre, était de déterminer un moyen de discriminer les évolutions possibles d'un système de celles qui n'étaient pas permises par les lois de la nature, le tout en restant cohérent avec le premier principe qui portait sur la conservation de l'énergie. A cette fin, a été postulée dans le second principe de la thermodynamique, l'existence d'une fonction d'état, appelée *entropie* d'un système thermodynamique, et dont la valeur augmentait forcément lors des transformations réelles du système du système isolé (ou est conservée lors des transformations réversibles). Ainsi, on pouvait prédire plus facilement les évolutions possibles d'un système : étaient permises celles qui aboutissaient à une augmentation (dans le cas limite idéal, à une conservation) de l'entropie. La variation de l'entropie au cours d'une transformation s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta S = S_{\text{échange}} + S_{\text{créée}}$$

où le terme $S_{\text{échange}}$ est défini comme égal à $\frac{Q}{T}$, tandis que $S_{\text{créée}}$ n'a pas de définition clairement établie, on sait seulement qu'il est positif strictement pour une transformation réelle, et nul pour une transformation réversible.

Cependant, dans le cadre de la thermodynamique on n'élucide pas vraiment la nature profonde de l'entropie. On la présente souvent comme étant une "mesure du désordre du système" (car elle est la variable conjuguée de la température, liée à l'agitation thermique), encore faudrait-il savoir ce qu'est vraiment le "désordre". De plus on pourrait chercher à définir le terme d'entropie créée.

3 L'entropie en physique statistique

Le point de vue développé dans la physique statistique à partir du XIX^e siècle (Boltzmann, 1872) consiste à voir l'entropie comme une *mesure du manque d'information sur le système*. Les informations qui nous intéressent, sont les probabilités d'occupation des microétats. On pourrait chercher, de manière à caractériser un système, à trouver les probabilités qu'il se trouve dans tel ou tel microétat, à l'instant considéré. Comment peut-on, à partir de cette définition nouvelle *et de ce qu'on connaît déjà de l'entropie en thermodynamique*, parvenir à exprimer l'entropie statistique? Nous allons pour cela faire plusieurs considérations.

3.1 Entropie d'une distribution uniforme de probabilités

Mettons que l'on étudie un système, qui ait Ω microétats accessibles, et que cette information (Ω microétats) soit la seule dont je dispose sur mon système. Quelque-chose que l'on note en premier lieu, c'est que je n'ai aucune information qui me permette de savoir dans lequel des Ω microétats mon système va se trouver. Autrement dit, je ne sais pas si tel ou tel état a plus de chances de se produire qu'un autre. Je me trouve donc dans une situation dans laquelle, de mon point de vue, *les Ω microétats sont équiprobables*. Leur probabilité vaudra pour moi $\frac{1}{\Omega}$.

Quelque-chose qui devrait être évident, c'est que si je souhaite pouvoir construire une fonction qui me permette d'estimer l'information qu'il me manque, afin que je puisse m'en servir elle doit nécessairement être fonction de l'information que j'ai déjà. La seule information que j'aie étant Ω , on en déduit que

$$S = f(\Omega)$$

Pour déterminer f , considérons que :

- Plus Ω est grand, plus le système a un nombre élevé de configurations possibles, plus on est "perdu" car on a un plus grand nombre d'options entre lesquelles choisir à l'aveuglette, donc plus de chances de se tromper si on en choisit une au hasard. En toute logique donc, f devrait être une fonction croissante de Ω .
- Si un unique microétat est possible, alors le système n'offre aucune surprise. Il est toujours dans le même état, que l'on peut caractériser définitivement. Nous sommes dans un cas d'information maximale sur le système, et l'entropie est nulle. On déduit $f(1) = 0$.
- L'entropie est une grandeur additive. Or, lors de la réunion de deux systèmes, le nombre de microétats possibles pour le système total est le produit des nombres de microétats possibles pour chaque système (si je réunis deux dés non identiques à 6 faces, le nombre de combinaisons possibles est 36). On en déduit $f(AB) = f(A) + f(B)$

Ces considérations nous permettent de déduire que l'entropie a mathématiquement une forme logarithmique :

$$S = s_0 \ln(\Omega)$$

Avec s_0 une constante, que l'on prendra égale à k_B par convention : on fait ainsi coïncider cette entropie statistique avec l'entropie thermodynamique. On obtient finalement la "formule de Boltzmann" pour l'entropie :

$$S = k_B \ln \Omega$$

3.2 Entropie d'une distribution quelconque

Evidemment, connaître seulement l'entropie d'une distribution uniforme de probabilités ne satisfera pas le physicien lambda. On peut chercher un moyen de généraliser, de trouver une expression pour l'entropie d'un système associé à une distribution quelconque de probabilités de microétats. On va pour cela procéder à une expérience de pensée.

On se donne un système, qui a m microétats accessibles. A chaque microétat d'indice l avec $l \in [1; m]$ correspond la probabilité P_l que le système, à l'instant t , se trouve dans le microétat l . Les probabilités sont normalisées : $\sum_l P_l = 1$; à ce système est associée l'entropie S .

Considérons maintenant que l'on ait non pas un système, mais N copies indépendantes du système précédent. A cet ensemble est associée l'entropie S_N qui, comme les N systèmes sont identiques et indépendants, et l'entropie étant additive, vérifie la relation : $S_N = N \times S$.

Les N systèmes vont chacun se placer dans l'un de leurs m microétats, et on pourra trouver les nombres d'occupation n_l indiquant le nombre de

systèmes se trouvant dans l'état l à l'instant t . Il apparaît que, d'après l'hypothèse ergodique, si le nombre de systèmes N tend vers $+\infty$, alors on peut approcher la probabilité P_l par $\frac{n_l}{N}$.

Maintenant, mettons que l'on fixe les nombres d'occupation n_l : ils sont connus. Si je n'ai accès qu'aux nombres d'occupation, alors pour caractériser mon ensemble de N systèmes, il me manque de l'information : en effet, à un ensemble $\{n_1, n_2, \dots, n_l, \dots, n_m\}$ de nombres d'occupation correspondent plusieurs configurations de l'ensemble : en effet, si je permute les microétats de deux systèmes, alors j'obtiens une nouvelle configuration de mon ensemble de N systèmes, mais elle me donnera les mêmes nombres d'occupation. Le nombre total de configurations de mon ensemble de N systèmes pour une distribution $\{n_1, n_2, \dots, n_l, \dots, n_m\}$ fixée est :

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_M!}$$

Cependant, puisque mes N systèmes sont identiques et indépendants, ils ont suivi la même loi de probabilité pour choisir leur microétat individuel. En conséquence de quoi, on peut considérer que les Ω arrangements sont équiprobables, et l'ensemble des N systèmes est alors caractérisé par l'entropie :

$$S_N = k_B \ln \left(\frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_M!} \right)$$

On peut utiliser la formule de Stirling, qui pour $N \rightarrow \infty$ (voir également la fonction Γ d'Euler à ce sujet), permet de déduire la relation :

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N$$

Sachant également que $N = \sum_l n_l$, on peut réécrire la relation sur S_N ainsi :

$$S_N = -k_B \sum_l n_l \ln \left(\frac{n_l}{N} \right)$$

On déduit ensuite, de S_N , l'entropie S associée à un unique système à m microétats P_l :

$$S = \frac{S_N}{N} = -k_B \sum_l \frac{n_l}{N} \ln \left(\frac{n_l}{N} \right)$$

Laquelle, dans le cadre de l'approximation $P_l = \frac{n_l}{N}$ peut s'écrire avec les probabilités P_l :

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln (P_l)$$

4 Applications aux systèmes isolés

Nous allons maintenant voir comment cette nouvelle définition de l'entropie statistique permet de déduire des informations sur le système qu'on étudie.

4.1 Ensemble microcanonique et postulat fondamental de la physique statistique

Maintenant que nous avons réussi à trouver une expression de l'entropie statistique dans le cas général, force est de constater que nous avons déplacé notre problème : il nous faut désormais trouver un moyen d'exprimer les probabilités des microétats du système, que l'on va ensuite réinjecter dans l'entropie.

Pour cela, on pose le *postulat fondamental de la physique statistique*¹ qui indique :

Tous les microétats accessibles d'un système isolé à l'équilibre sont équiprobables.

Formulé ainsi, il permet de trouver directement la distribution de probabilité du système isolé. Cependant cette formulation en termes de probabilités n'est peut-être pas très parlante, aussi on va démontrer que cette formulation est parfaitement équivalente à la suivante, qui emploie les notions plus concrètes de thermodynamique :

A l'équilibre, un système isolé se trouve dans le macroétat qui maximise son entropie.

La démonstration de l'équivalence de ces formulations se fait avec la technique des *multiplicateurs de Lagrange* :

L'entropie S est une fonction des probabilités P_l , qui sont liées par la contrainte telle que $\sum_l P_l - 1 = 0$. On définit pour appliquer la technique, permettant de trouver les points stationnaires de S , la fonction auxiliaire \tilde{S} ² :

$$\tilde{S} = -k_B \sum_l P_l \ln(P_l) + \lambda \left(\sum_l P_l - 1 \right)$$

Puis, pour trouver les points stationnaires de S , on peut dériver \tilde{S} comme si

1. à noter que ce n'est pas le seul postulat, voir dans la section des critiques
2. Par commodité on pourrait prendre $k_B = 1$, puisque cela ne changerait rien à la position des points stationnaires.

les variables P_l étaient indépendantes :

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P_l} = -k_B (\ln(P_l) + 1) + \lambda$$

On cherche les points stationnaires, c'est-à-dire ceux qui annulent la dérivée :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial P_l} = 0 &\Leftrightarrow -k_B (\ln(P_l) + 1) + \lambda = 0 \\ &\Leftrightarrow \ln(P_l) = \frac{\lambda}{k_B} - 1; \quad \forall P_l \end{aligned}$$

On démontre ainsi qu'une maximisation de l'entropie (dérivée nulle) est liée à des valeurs toutes identiques pour les P_l . La valeur des P_l peut simplement se déduire de la contrainte de normalisation, on a $P_l = \frac{1}{\Omega} \forall P_l$.

Dans la suite de cette leçon on ne s'intéressera qu'à des systèmes isolés, en conséquence de quoi la seule formule pour l'entropie statistique qui sera utilisée est $S = k_B \ln \Omega$.

4.2 Entropie statistique et irréversibilité

Maintenant que dans le cadre de la physique statistique on aborde l'entropie sous un point de vue, lié aux probabilités des microétats, assez différent de ce qui était vu en thermodynamique, et puisqu'en thermodynamique l'entropie est liée à la notion d'irréversibilité d'une transformation, on peut essayer de discuter des moyens que l'on a d'aborder la notion d'irréversibilité sous cet angle nouveau mettant en jeu les probabilités. Procédons à une nouvelle expérience de pensée : mettons que l'on ait une enceinte, de forme parallélépipédique, divisée en deux parties égales par une paroi amovible. Dans la moitié de gauche se trouve un gaz, la moitié droite est vide. Au bout d'un moment, on retire la paroi amovible, de sorte que les particules du gaz, à gauche, aient également accès au volume de la moitié droite. A l'équilibre, le macroétat du système est tel que les particules occupent à-peu-près équitablement les deux moitiés du volume de l'enceinte.

Cette transformation est irréversible : on se dit que l'on ne pourra jamais voir le gaz spontanément se concentrer, à nouveau, dans la moitié gauche de l'enceinte, comme il se trouvait juste après l'enlèvement de la paroi, avant que les particules n'aient eu trop le temps de se déplacer. Pourtant, rien ne l'empêche dans la théorie : il pourrait très bien arriver, à un moment, que toutes les particules du gaz se retrouvent, « par accident », dans la moitié gauche de l'enceinte. Faisons cependant un calcul simple :

- Si les particules explorent librement tout le volume de l'enceinte, une particule unique se retrouvera en moyenne pendant la moitié du temps à droite, et l'autre moitié du temps à gauche. La probabilité qu'une particule se trouve à gauche à l'instant t est donc $\frac{1}{2} = 0,5$;
- La probabilité que deux particules se retrouvent en même-temps à gauche est de $(\frac{1}{2})^2 = 0,25$;
- Pour un gaz macroscopique : la probabilité pour qu'une mole de particules de gaz se retrouve à gauche est de $(\frac{1}{2})^{N_A} \approx 0,0000\dots0000001$; ce qui explique que le macroétat dans lequel toutes les particules sont à gauche, bien qu'il soit possible, ne se réalise jamais en pratique, car il est hautement improbable. Le macroétat qui est effectivement observé, et le plus probable, est celui pour lequel on a globalement $N/2$ particules à droite et $N/2$ particules à gauche. Ceci nous a permis d'illustrer que :

Une transformation irréversible est le passage d'un état très peu probable à un état beaucoup plus probable.

4.3 Utilisation de l'entropie comme fonction génératrice des propriétés thermodynamiques

Voyons comment l'entropie statistique nous permet d'obtenir des informations sur les propriétés du système isolé. Son expression, pour le système isolé, est $S = k_B \ln \Omega$. Pour la déterminer nous avons maintenant donc à calculer Ω , le nombre de microétats accessibles pour le système.

4.3.1 Densité d'états

Pour cela, nous allons employer la *densité d'états*, notée $\rho(E)$, qui est une fonction de l'énergie E (ce qui est tout-à-fait à propos puisqu'on parle des systèmes isolés, où celle-ci est fixée). Par définition :

$$\rho(E)dE = \text{nombre d'états du système dans l'intervalle } [E; E + dE]$$

On définira également la *densité d'états intégrée*, notée $\Phi(E)$, qui est égale au nombre d'états dont l'énergie est inférieure à E . Entre la densité d'états intégrée et la densité d'états « tout court », il existe, comme leurs noms l'indiquent, une simple relation de dérivation :

$$\rho(E) = \frac{d\Phi}{dE}$$

L'intérêt que nous avons à définir la densité d'états intégrée est qu'on va l'établir mathématiquement en faisant un raisonnement logique. Pour un

gaz parfait de N particules, dans un régime semi-classique (où l'état d'une particule est caractérisé par le doublet $\{\vec{r}; \vec{p}\}$), elle prend l'allure suivante :

$$\Phi(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \theta_H(E - H(\{\vec{r}_i; \vec{p}_i\})) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 \dots d^3\vec{p}_N$$

Remarques sur cette expression. Elle comporte une intégrale portant sur toutes les positions et toutes les impulsions des N particules. Elle va donc explorer tout *l'espace des états* du système. L'intégrande est une fonction de Heavyside. Son argument fait que si l'énergie associée à une configuration des \vec{r}_i et des \vec{p}_i est inférieure à E , alors cette configuration est comptée positivement. Dans le cas contraire, elle est rejetée car la fonction de Heavyside vaut zéro. Cette intégrale permet donc de donner le volume dans l'espace des états contenant tous les états du système d'énergie inférieure à E . Devant l'intégrale se trouve le facteur $\frac{1}{N!h^{3N}} \cdot \frac{1}{h^{3N}}$ est à comprendre comme étant le volume élémentaire d'un état quantique (le nombre d'états d'énergie inférieure à E est alors égal au volume dans l'espace des états divisé par le volume d'un état), et le facteur $\frac{1}{N!}$ vient du fait que les particules sont indiscernables : si les particules sont discernables, alors pour une configuration donnée (un état donné), la permutation des positions et impulsions de deux particules donne un nouvel état (on peut le distinguer du précédent) ; si elles sont indiscernables, on ne peut pas distinguer cette configuration de la précédente, il s'agit *du même état*. Afin donc de ne pas compter des états identiques en double, ou plus, et l'intégrale ne tenant pas compte de ce phénomène, on divise le résultat par $N!$ pour éliminer ces états multiples.

Cette densité d'états intégrée, pour un gaz parfait de N particules de masse m inclus dans un volume V , et pour un hamiltonien ne tenant compte que de l'énergie cinétique des particules ($H = \sum \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$), après avoir fait apparaître le volume de l'hypersphère et appliqué la formule de Stirling, s'écrit :

$$\Phi(E) = \frac{e^{5N/2}}{N\pi\sqrt{6}} \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{3N/2}$$

Utilisation pour calculer l'entropie : Nous cherchons à calculer Ω qui est en vérité égal à $\rho(E)dE$:

$$\Omega = \rho(E)dE = \frac{d\Phi}{dE}dE = \frac{3NdE}{2E}\Phi(E)$$

On peut maintenant réinjecter cela dans l'expression de l'entropie statistique :

$$S = k_B \left(\ln \left(\frac{3NdE}{2E} \right) + \ln(\Phi(E)) \right)$$

$$S = k_B \left(\ln \left(\frac{3NdE}{2E} \right) + \frac{5N}{2} - \ln(N\pi\sqrt{6}) + N \ln \left(\frac{V}{N} \right) + N \ln \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2} \right)$$

Supposant que l'on étudie un gaz macroscopique (avec N de l'ordre du nombre d'Avogadro, donc très grand), on peut négliger les termes sous-extensifs (constantes ou proportionnels à $\ln N$). On arrive donc à la *formule de Sackur-Tetrode pour l'entropie du gaz parfait* :

$$S(E, V, N) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2} \right) \right)$$

C'est cette expression que nous allons dorénavant utiliser pour calculer les grandeurs liées au gaz parfait.

4.3.2 La température

On pose, par analogie avec la thermodynamique, la définition de la *température microcanonique* :

$$\frac{1}{T^*(E)} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E}$$

Et on trouve que :

$$\frac{1}{T^*} = \frac{3Nk_B}{2E}$$

ce qui se réécrit :

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T^*$$

Ce qui est analogue à un résultat connu en thermodynamique que l'on déduit habituellement du théorème d'équipartition de l'énergie.

4.3.3 La capacité calorifique

On pose, toujours par analogie avec la thermodynamique, la définition de la *capacité calorifique microcanonique* :

$$C_V = \frac{1}{\partial T^* / \partial E}$$

Ce qui permet de trouver :

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B$$

4.3.4 La pression

De la même façon, on pose la *pression microcanonique* :

$$\frac{p^*}{T^*} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

Cela permettra de trouver que :

$$p^*V = Nk_B T^*$$

Analogue à l'équation d'état du gaz parfait en thermodynamique.

4.3.5 Le potentiel chimique

Le potentiel chimique microcanonique est défini par :

$$\mu^* = -\frac{\partial S}{\partial N}$$

Ce qui donne avec la formule de Sackur-Tetrode :

$$\mu^* = k_B T^* \ln \left(\frac{N}{V} \left[\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T^*} \right]^{3/2} \right)$$

5 Conclusion

L'entropie statistique amène par rapport à la thermodynamique, un nouveau point de vue, une nouvelle manière de la concevoir, en termes de manque d'information sur un système. Cette nouvelle définition nous permet de retrouver un certain nombre de résultats déjà connus en thermodynamique, tout en permettant des approfondissements (formule de Sackur-Tetrode) et de nous donner des éclaircissements sur ce qu'elle représente réellement.

6 Critiques sur cette leçon

Cette leçon après sa présentation a été critiquée sur un certain nombre de points dont il faudra tenir compte pour faire ou refaire une présentation de qualité, parmi lesquels ceux-ci :

- La démonstration de la formule de l'entropie statistique pour le cas général peut être un peu scabreuse (distinction des états à une et plusieurs particules, passages aux limites à l'infini...) J'ai déjà essayé dans ce document de la présenter différemment que lors de sa

présentation à l'oral, espérant que cela suffise à la rendre claire ; mais pour éviter tout écueil, on peut choisir de poser directement l'expression mathématique de l'entropie de Shannon, puis éventuellement la justifier par un exemple.

- L'exemple du gaz parfait dans une enceinte pour évoquer l'irréversibilité des transformations pourrait être approfondi. Les calculs montrant précisément quel est le macroétat le plus probable peuvent être retrouvés dans le livre de Christophe Texier et Guillaume Roux.
- Au sujet des grandeurs physiques du système, il faudrait d'abord poser les définitions des grandeurs *microcanoniques* puis montrer leur identité avec les grandeurs *thermodynamiques*.
- Les grandeurs microcanoniques sont calculées à partir de leur définition et de la formule de Sackur-Tetrode. On pourrait essayer d'approfondir l'interprétation des résultats.
- Le postulat de maximisation de l'entropie à l'équilibre est présenté comme *le postulat fondamental de la physique statistique*, cependant *l'hypothèse ergodique* est aussi un postulat occupant un rôle majeur.