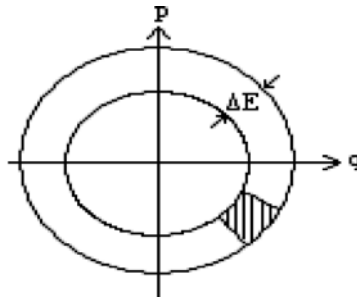


## 5 Entropie de Boltzmann et entropie dans l'ensemble microcanonique

### 5.1 Entropie de Boltzmann

Le principe ergodique stipule que la condition d'équilibre d'un système est que toutes les configurations classiques permises par les lois de conservation (les points  $(p, q)$  de l'espace des phases accessibles) sont équiprobables : dans la figure ci-dessous, la probabilité pour que le système soit dans un état qui appartient au domaine hachuré est donc proportionnelle au volume du domaine.



Intuitivement, l'entropie est reliée au nombre d'états accessibles : s'il y a plus d'états accessibles, l'entropie est plus grande. Cependant, le nombre d'états se multiplie alors que l'entropie extensive s'additionne; un exemple simple qui permet de comprendre ceci est de considérer deux particules qui peuvent être dans  $N_1$  et  $N_2$  états respectivement; le système des deux particules possède donc  $N_1 \cdot N_2$  états accessibles. Pour obtenir une grandeur extensive, on pose

$$S = k_B \ln(W)$$

où  $W$  représente le nombre d'états microscopiques accessibles, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann; elle permet de déterminer l'unité de mesure de la température : si  $k_B = 1$ ,  $S$  n'a pas d'unité, et la température a la même dimension que l'énergie. On peut montrer que c'est la même constante qui apparaît dans la formule des gaz parfaits  $pV = Nk_B T$ .

Dans l'ensemble microcanonique,  $W = \rho(E) \cdot \Delta E$ , donc l'entropie est :

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln(\rho(E) \cdot \Delta E) = k_B \ln(\rho(E)) + cte \\ S_E &= \int \delta(H(p, q) - E) d\Omega \end{aligned}$$

Elle dépend de l'incertitude en énergie. Cependant cette dépendance disparaît si l'on prend l'entropie par particule dans la limite thermodynamique (car l'énergie est extensive, donc  $\sim N$ , et  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln(N)}{N} = 0$ ).

### 5.2 Equivalence des deux définitions de l'entropie

$$\bullet \quad dU = \underbrace{TdS}_{\text{la chaleur}} - \underbrace{pdV}_{\text{le travail}}$$

- $S = k_B \ln(W)$

1. Si  $V = cte$ ,  $dU = TdS$  n'est autre que la définition de la température.

2. Lors d'une transformation adiabatique quasistatique, on a  $dU = travail = -pdV$  est le travail mécanique fourni ( $A = F \cdot dx = p \cdot [surface] \cdot dx = pdV$ )

On doit vérifier que dans ce cas aussi, les deux définitions sont équivalentes, c'est à dire que

$$dU = -pdV \text{ (processus adiabatiques quasistatiques)} \Leftrightarrow dS = 0 \text{ et } W = cte$$

Ce résultat est fourni par le théorème adiabatique.

### 5.3 Le "théorème adiabatique" de la mécanique classique

Le volume dans l'espace des phase (et donc l'entropie) se conserve dans les processus adiabatiques quasistatiques.

Ce théorème est valide pour une variation arbitraire du hamiltonien suffisamment lente (plus lente que le temps typique d'exploration de l'espace de phase par le système).

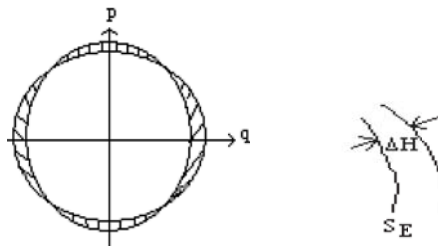
Preuve :

Définissons le volume  $V_E$  sous la surface  $S_E$  d'énergie constante:

$$V_E = \int \theta(E - H(p, q)) d\Omega$$

Considérons une variation infinitésimale du hamiltonien :  $H(p, q) \rightarrow H + \Delta H$ , donc le volume de l'espace des phases sous la surface  $S_E$  d'énergie constante va varier :  $V_E \rightarrow V_E + \Delta V_E$ . Au premier ordre par rapport à  $\Delta H$ , il y a deux contributions  $\Delta V_E = \Delta V_E^{(I)} + \Delta V_E^{(II)}$ .

1.  $\Delta V_E^{(I)}$  vient de la variation  $H \rightarrow H + \Delta H$  à  $E = cte$ . La surface  $S_E$  se déforme comme



$$\Delta V_E^{(I)} = - \int d\Omega \cdot \delta(H(p, q) - E) \cdot \Delta H(p, q) = -\rho(E) \cdot \langle \Delta H \rangle$$

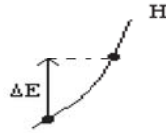
où la moyenne est prise sur l'ensemble microcanonique (voir chapitre précédent). De manière équivalente, on peut écrire la même expression comme une intégrale sur la surface  $S_E$ :

$$\Delta V_E^{(I)} = - \int_{S_E} ds \frac{\Delta H(p, q)}{|\nabla_{(p,q)} H|}$$

2.  $\Delta V_E^{(II)}$  vient de la variation  $E \rightarrow E + \Delta E$  à  $H = cte$  : suivant la même démarche,

$$\Delta V_E^{(II)} = \int ds \frac{\Delta E}{|\nabla_{(p,q)} H|}$$

or  $\Delta E = \langle \Delta H \rangle$  car le système est ergodique et le changement  $\Delta H$  est suffisamment lent.



Au premier ordre, on trouve donc

$$\Delta V_E = \Delta V_E^{(I)} + \Delta V_E^{(II)} = -\rho(E) \cdot \langle \Delta H \rangle + \langle \Delta H \rangle \cdot \int ds \frac{1}{|\nabla_{(p,q)} H|} = 0$$

car

$$\rho(E) = \int ds \frac{1}{|\nabla_{(p,q)} H|}$$

ce qu'il fallait démontrer.

## 5.4 Paradoxe de Gibbs : particules discernables et indiscernables

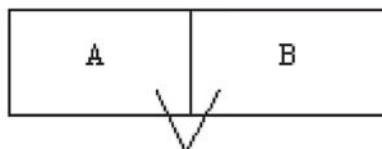
Si on fait le calcul de l'entropie pour un gaz parfait monoatomique, on trouve :

$$\begin{aligned} S(V, N) &= N \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( V \cdot \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \\ &= \underbrace{\frac{3}{2} N \left[ 1 + \ln \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right) \right]}_{\text{grandeur extensive}} + N \ln(V) \end{aligned}$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie par particule.

Le terme  $N \ln(V)$  n'est pas extensif.

Considérons l'exemple suivant :



deux volumes identiques d'un gaz, en équilibre sous les mêmes conditions de pression, de densité et de température.

$$S_1(V, N) + S_2(V, N) = \frac{3}{2}(2N) \left[ 1 + \ln \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right) \right] + 2N \ln(V)$$

$$S_1 + S_2 = S(2N, 2N) - 2N \ln 2 \neq S(2N, 2N) : \text{il y a un problème!}$$

**Solution au paradoxe :** la formule de l'entropie a été dérivée pour des particules discernables (imaginez que chaque particule porte un numéro différent, ce qui permet de la distinguer). Dans ce cas, c'est normal que l'entropie augmente après que l'on ait enlevé la paroi; en effet, les particules qui étaient dans le compartiment gauche ne sont plus contraintes d'y rester, et comme elles sont différentes de celles qui étaient à droite, on a des configurations supplémentaires du système (qui correspondent à l'échange des particules entre les deux compartiments), donc l'entropie (liée au nombre de configurations possibles) augmente. Si par contre les particules étaient indiscernables, les configurations (particules 1 à gauche, particule 2 à droite) et (particules 2 à gauche, particule 1 à droite) deviennent identiques (une particule à gauche, une particule à droite), et doivent donc être comptées une seule fois. Plus généralement, deux configurations qui ne diffèrent que par une permutation des particules si les particules sont discernables deviennent identiques et doivent être comptées une seule fois si les particules sont indiscernables. Le volume de l'espace de phase d'un système de particules indiscernables doit donc être divisé par le nombre total des permutations, soit par  $N!$  où  $N$  est le nombre de particules.  $\frac{W}{N!}$  est appelé **facteur correctif de Gibbs**. On trouve pour l'entropie : (*id* pour indiscernables, *d* pour discernables)

$$S_{id} = S_d - \ln(N!)$$

Formule de Stirling :

$$N! \sim N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}, \quad N \rightarrow \infty$$

ce qui donne

$$S_{id} \simeq S_d - N \ln(N) + N$$

Appliquée au gaz parfait de l'exemple ci-dessus, on trouve

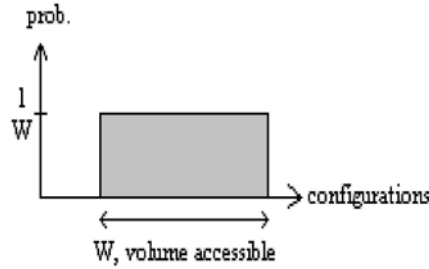
$$S_{id}(V, N) = N \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \cdot \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right)$$

$$S_1(V, N) + S_2(V, N) = 2N \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \rho^{-1} \cdot \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right) = S(2V, 2N)$$

où  $\rho := N/V$  est la densité moyenne du gaz.  $S_{id}$  est ainsi extensive.

## 5.5 L'entropie comme une mesure du désordre

Soit  $W$  le volume de l'espace des phases accessible au système.  $S = \ln W$ . A l'équilibre, toutes les configurations possibles sont équiprobables, de probabilité  $p_i = \frac{1}{W}$ .



On voit que l'entropie  $S = \ln W = \sum_i f_i$  où

$$f_i = \begin{cases} -\frac{1}{W} \ln\left(\frac{1}{W}\right) & \text{pour une configuration } i \text{ possible} \\ 0 & \text{pour une configuration en dehors de } W \end{cases}$$

On généralise la définition de  $S$  de la façon suivante :

$$S = -\sum_i p_i \ln(p_i)$$

où  $p_i$  est la probabilité pour que le système soit dans l'état  $i$ .

### Propriétés :

1. On vérifie facilement (exercice) que  $S_{1+2} = S_1 + S_2$  :  $S$  ainsi définie est additive.
2. Le maximum de  $S$  (deuxième principe :  $S \rightarrow S_{\max}$ ) est atteint pour  $p_i = \frac{1}{W}$  : équiprobabilité des configurations possibles

**Exemple :** reprenons l'exemple du gaz parfait du paragraphe précédent, on ne considère comme degrés de liberté que les positions des particules (pas les impulsions).

- Dans le cas où les particules sont discernables : on considère une particule dans le compartiment A:

$$\text{Avant d'enlever la paroi : } p_A = 1, p_B = 0 \Rightarrow S_1 = 0$$

$$\text{Après l'avoir enlevée : } p_A = p_B = \frac{1}{2} \Rightarrow S_2 = -2p \ln p = \ln 2$$

ceci pour une particule, si on considère  $2N$  particules l'augmentation totale d'entropie est de  $2N \ln 2$ .

- Ce résultat reste applicable si on considère que les particules en A sont indiscernables entre elles, mais discernables de celles en B, car le facteur correctif de Gibbs est le même avant et après avoir enlevé la paroi.

L'entropie est définie pour une distribution de probabilité arbitraire comme une mesure d'incertitude.

## 5.6 L'entropie comme une mesure d'information

Unités de mesure de l'entropie :

en thermodynamique :  $S = k_B \ln W$  [ $J \cdot K^{-1}$ ].

dans ce cours de mécanique statistique :  $S = \ln W$  [1] sans dimension.

en informatique :  $S = \log_2 W$  [bit].

Considérons une séquence de 0,1 : 010011 ....110. Si toutes les séquences de longueur  $N$  sont équiprobables, la probabilité d'une séquence est  $\frac{1}{\# \text{total de séquence}} = 2^{-N}$ , on trouve donc que l'entropie par caractère est

$$s = \frac{1}{N} \log_2 (2^N) = 1 \text{ [bit]}$$

Si par contre les séquences ne sont pas équiprobables, l'entropie par caractère  $s$  est plus petite que l'unité; ceci est utilisé en informatique pour compresser des fichiers de taille originale  $N$  en un fichier de taille  $s \cdot N$

**Exemple 1** : si tous les bits pairs de la séquence sont 0, on trouve  $s = \frac{1}{2}$  (un facteur de compression de  $\frac{1}{2}$ ).

**Exemple 2** : L'entropie de la langue anglaise est d'environ 1.3 bit par caractère.

## 5.7 Remarque sur les deux définitions de $S$

### 5.7.1 Version "classique" (continue) :

$$S = \ln(W)$$

On voit que l'entropie définie ainsi peut être négative. Elle est par ailleurs définie à une constante additive près (dépendant de l'unité de volume dans l'espace des phases).

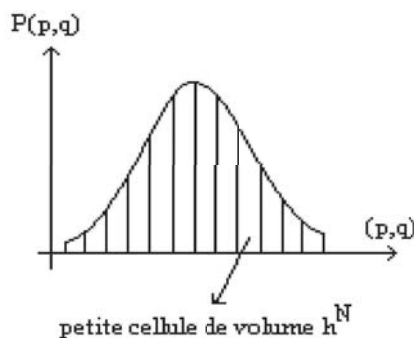
### 5.7.2 Version "quantique" (discrète) :

$$S = \sum_i -p_i \ln p_i$$

$S$  est toujours positive ou nulle (car  $0 \leq p_i \leq 1$ ). Elle est définie de façon unique.

### 5.7.3 Relation entre les deux définitions :

Considérons la densité de probabilité  $P(p, q)$  de trouver le système dans l'état  $(p, q)$ . On discretise l'espace des phases :



La probabilité de se trouver dans une cellule est  $p_i = P(p, q) \cdot h^N$  [sans dimension], où  $N$  est la moitié de la dimension de l'espace des phases; donc

$$-\sum_i p_i \ln p_i \rightarrow -\int d\Omega \cdot P(p, q) \cdot \ln(P(p, q) \cdot h^N) = -\langle \ln P(p, q) \rangle - N \ln h$$

On voit que si on prend  $P(p, q) = cte$  (dans une fenêtre  $\Delta E$ ), on retrouve la première définition  $S = \ln W$ . Le remplacement de l'intégrale par la somme (ou inversement) est exact dans la limite  $h \rightarrow 0$ . Remarquez que  $S$  définie de cette façon devient positive dans cette limite car on y ajoute  $-N \ln h \xrightarrow{h \rightarrow 0} +\infty$

En mécanique quantique, il y a une échelle minimale pour la variation de la distribution de probabilité  $P(p, q)$ , reliée à la relation d'incertitude

$$\Delta p \Delta x \gtrsim h$$

Le volume minimal ne peut pas être plus petit que  $h$ , ce qui implique que l'entropie est positive.