Série 5.
Entropie.

Exercice 5.1 Entropie dans un ensemble microcanonique.

On considère le modèle de l'exercice 4.2: un gaz parfait monoatomique de N particules dans un volume V dans un ensemble microcanonique avec énergie totale fixée $E = N\varepsilon$. Calculer l'entropie par particule dans la limite thermodynamique $N \to \infty$ (à $V = \text{const}$) à partir des deux définitions différentes:

$$s_1(\varepsilon, V) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln \rho_E \tag{1}$$

où ρ_E est la densité d'états pour une énergie totale E:

$$\rho_E = \int dp_1 \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \, \delta\left(E - H(p,q)\right) . \tag{2}$$

La définition alternative est

$$s_2(\varepsilon, V) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln V_E \tag{3}$$

où V_E est le volume de l'espace de phase sous l'énergie E:

$$V_E = \int dp_1 \dots dp_N \, dq_1 \dots dq_N \, \theta\left(E - H(p,q)\right) = \int_{-\infty}^{E} \rho_E \, dE \, . \tag{4}$$

Vérifier que les deux définitions ci-dessus donnent le même résultat dans la limite thermodynamique: $s_1(\varepsilon, V) = s_2(\varepsilon, V) = s(i\beta)$, où $s(i\beta)$ est la valeur de la fonction $s(\lambda)$ de l'exercice 4.2 au point selle.

Exercice 5.2 Facteur correctif de Gibbs.

Dans l'exercice précédent, si on prend la limite thermodynamique où le volume tend vers l'infini, $N, V \to \infty$ à $\rho = N/V = \text{const}$, l'entropie par particule $s(\rho, \varepsilon)$ diverge (vérifier cette divergence). C'est le cas pour un gaz de particules *discernables*. Pour des particules *indiscernables*, corriger ce problème en introduissant le facteur correctif de Gibbs:

$$S_{id}(N, \rho, \varepsilon) = S_d(N, \rho, \varepsilon) - \ln N! \tag{5}$$

avec $S_d(N, \rho, \varepsilon)$ l'entropie calculée dans l'exercice 5.1 pour des particules discernables.

(1) Dans le cas de particules indiscernables, calculer l'entropie par particule

$$s(\rho, \varepsilon) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} S_{id}(N, \rho, \varepsilon). \tag{6}$$

(2) Définir la température par

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V=cste} . \tag{7}$$

et la pression par

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S=cste}. \tag{8}$$

Vérifier que ces grandeurs satisfont la loi du gaz parfait:

$$PV = NT. \tag{9}$$

Exercice 5.3

On considère trois mêmes volumes V de gaz avec des caractéristiques physiques identiques. Deux volumes contiennent un gaz de type A et dans le troisième volume se trouve un gaz de type B (voir Fig.). Les particules du gaz A sont indiscernables entre elles, de même que celles du gaz B, mais les particules de type A sont discernables de celles de type B. Toutes les propriétes physiques des gaz sont identiques et les trois volumes ont été préparés aux mêmes états macroscopiques.

On connecte les trois volumes et les gaz se mélangent dans le volume total $3V$. Déterminer l'augmentation d'entropie associée à ce processus irréversible.

Exercice 5.4

Pour une distribution de probabilité p_i sur N états i, on définit l'entropie par

$$S = -\sum_{i=1}^{N} p_i \ln p_i. \tag{10}$$

(1) Pour un nombre d'états N fixé, montrer que l'entropie est maximale dans le cas d'une distribution equiprobable: $p_i = 1/N$.

(2) Si on combine deux systèmes independants avec des nombres d'états $N^{(1)}$ et $N^{(2)}$ et des probabilités d'occupation respectives $p_i^{(1)}$ et $p_i^{(2)}$, le système composé a un nombre d'états $N^{(1)}N^{(2)}$ et des probabilités d'occupation correspondantes $p_i^{(1)}p_j^{(2)}$. Montrer que l'entropie du système composé est donnée par la somme des entropies des deux systèmes.

Exercice 5.5

Une langue "A" ne contient que deux caractères: la lettre `A` et l'espace ␣. La seule règle grammaticale interdit l'utilisation de deux espaces consécutifs; toutes les autres séquences de caractères sont admissibles, par exemple: `AA␣A␣AAAA␣AA␣A`.

(1) Dans un ensemble de séquences admissibles de longueur N avec séquences équiprobables, calculer *l'entropie par caractère* dans la limite thermodynamique $N \to \infty$.

(2) Dans cet ensemble, calculer la longueur moyenne d'un "mot" (séquence de `A` continue entre deux espaces).