

Physique statistique (PHY433)



Amphi 1

Introduction

Qu'est-ce que la physique statistique ?

Gilles Montambaux

16 mars 2020

Physique statistique (PHY433)



Gilles Montambaux et Rémi Monasson

QCM

Recueil d'exercices

Recueil de problèmes récents

<https://moodle.polytechnique.fr/course/view.php?id=7784>



Contrôle sans aucun document.

Un « formulaire » contenant quelques éléments de base sera fourni.

Physique statistique (PHY433)



Physique statistique

Décrire le comportement **macroscopique** d'un grand nombre de constituants **microscopiques** ($N \sim 10^{23}$)

Exemples

systèmes dilués	gaz, plasmas, rayonnement
systèmes condensés	solides, liquides, gels, colles, polymères
propriétés physiques	électrique, thermique, mécanique, magnétique

Universalité

application aux « systèmes complexes »
th. information, biologie, économie, finance, big data, épidémies, etc.

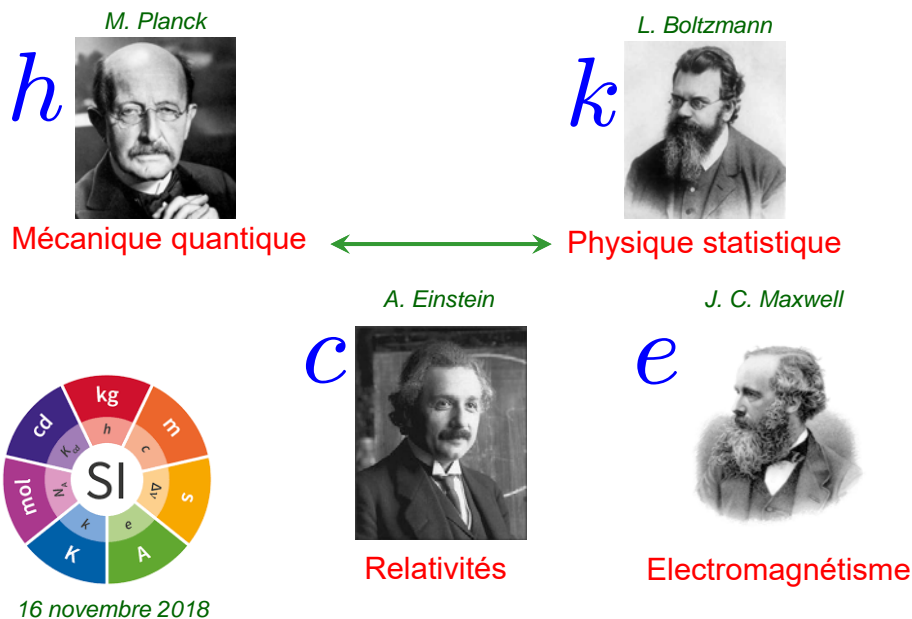
Effets collectifs

transitions de phase

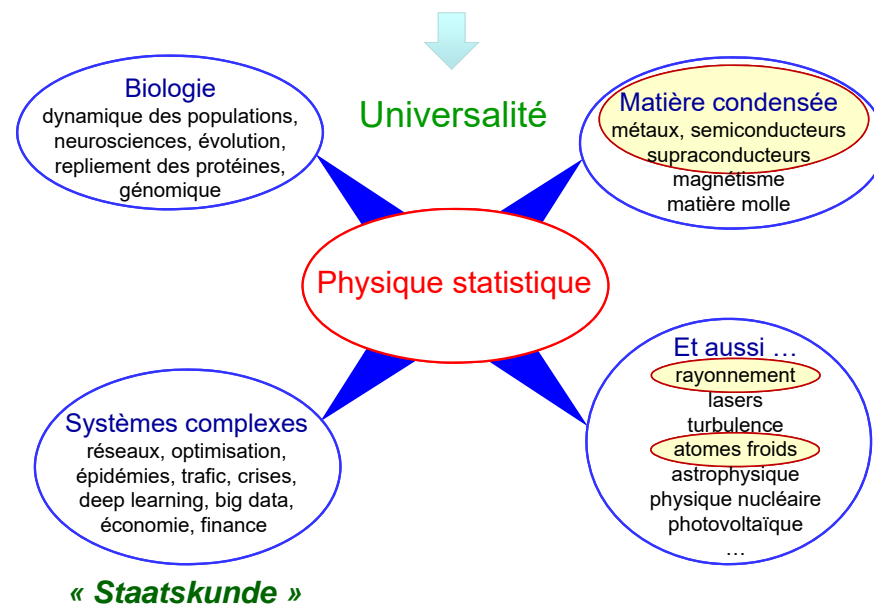
« la plupart du temps, nous ne savons rien ou presque des individualités et cependant nous possédons une connaissance définie des lois qui régissent les ensembles »

Balfour Stewart, la conservation de l'énergie, 1883

Les «piliers» de la physique moderne



Importance de la physique statistique dans de nombreux domaines *a priori* distincts



Physique statistique

Science née à la fin du XIX^{ème} siècle, afin de justifier microscopiquement le formalisme de la thermodynamique à partir de la réalité atomique sous-jacente (Maxwell-Boltzmann)

« mécanique statistique » *W. Gibbs*

Donner une signification microscopique à des notions « classiques » macroscopiques

Qu'est ce que la température ?
Qu'est ce que la chaleur ?
Qu'est ce que l'entropie ?

Les principes de la thermodynamique ?

Les principes de la thermodynamique

Principe 0 : deux systèmes à l'équilibre en contact thermique ont la même température

Principe 1 : conservation $\Delta U = W + Q$
Énergie = Travail + Chaleur

Die Energie der Welt ist konstant *R. Clausius*

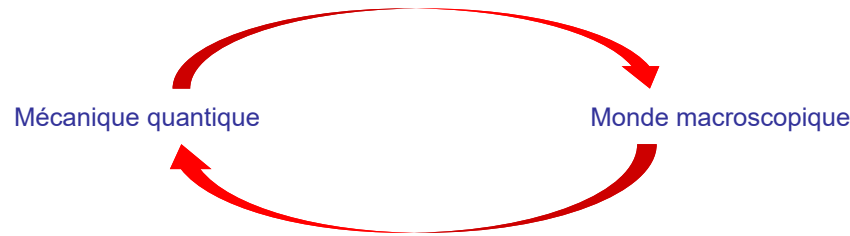
Principe 2 : évolution $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$
Entropie Température

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu

Principe 3 : $S(T \rightarrow 0K) \rightarrow 0$ *W. Nernst*

Physique statistique

Décrire le comportement macroscopique d'un grand nombre de constituants microscopiques ($N \sim 10^{23}$)

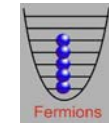
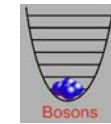


Développer des concepts et des outils pour comprendre les lois macroscopiques de la physique à partir des propriétés des constituants



- Classique (4)**
- Entropie, température,
 - Les postulats de la physique statistique
 - Le contact thermique, le facteur de Boltzmann
 - Les outils de la physique statistique : les ensembles canoniques
 - Description de systèmes isolé, fermé, ouvert
 - Quelques exemples simples : raréfaction atmosphérique, élasticité, adsorption, vibrations des solides, paramagnétisme, systèmes à deux niveaux
 - Problèmes soulevés par la physique statistique → mécanique quantique
 - Principes de la thermodynamique à partir des postulats de la physique statistique
 - Le gaz parfait classique

- Quantique (4)**
- Les gaz quantiques
 - Fermions, Bosons
 - Électrons dans les solides
 - Atomes ultra-froids
 - Thermodynamique du rayonnement

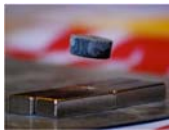


Phénomènes collectifs (2) → Transitions de phase R. Monasson

Nombreux exemples et applications

Conséquences macroscopiques du comportement quantique microscopique

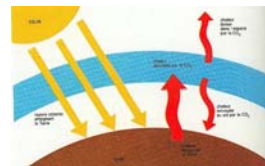
Électrons dans les solides, métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs



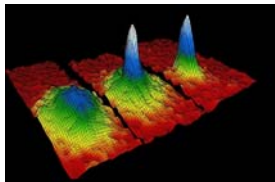
Naines blanches, étoiles à neutrons



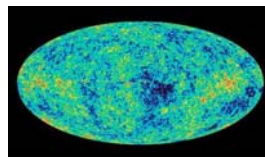
Thermodynamique du rayonnement



Gaz d'atomes ultra-froids



condensation de Bose-Einstein



Rayonnement cosmologique

Pourquoi a-t-on besoin de la physique statistique ?

On connaît les équations microscopiques du mouvement

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

Newton

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{\mathcal{H}}|\psi\rangle$$

Schrödinger

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Mais cela aide-t-il à comprendre...

- pourquoi l'eau dans plusieurs états ?
- pourquoi des isolants, des métaux, des semi-conducteurs ?
- pourquoi des aimants, des supraconducteurs ?

→ Nécessité de méthodes statistiques

Pourquoi a-t-on besoin de la physique statistique ?

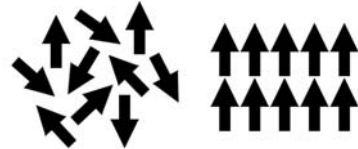
Décrire des phénomènes dont l'existence est due explicitement au grand nombre de particules

Exemple : Transitions de phase

En changeant la température, changement soudain de l'état macroscopique sans que les interactions entre les constituants microscopiques aient changé.



Transition liquide-solide



Transition (Curie) paramagnétique-ferromagnétique

Un seul paramètre, la température, pilote le comportement collectif

Universalité des comportements

R. Monasson

13

Pourquoi a-t-on besoin de la physique statistique ?

Exemple: un gaz de particules classiques

On résout les équations du mouvement pour 10^{23} particules et on en déduit tout ce qu'on veut savoir (déterminisme, Laplace XIX^{ème})

«Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome : rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir, comme le passé, serait présent à ses yeux.»

Impossible, même si les possibilités numériques sont en progrès constant

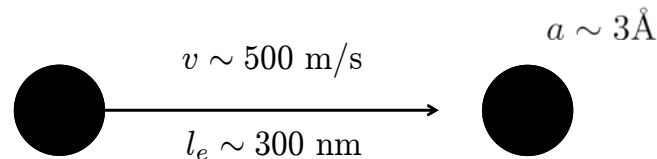
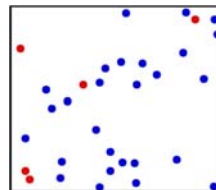
Fondamentalement, Poincaré (début XX^{ème}) :

La majorité des systèmes dynamiques sont chaotiques

Déterministes mais imprédictibles → sensibilité aux conditions initiales

14

Collisions atomiques, modèle de sphères dures



$$\tau_e = \frac{l_e}{v} \sim 10^{-9} \text{ s}$$

15

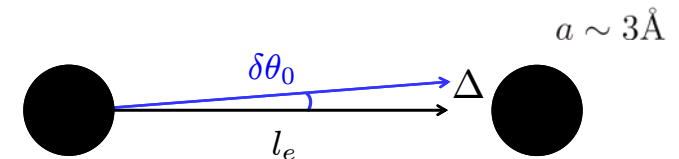
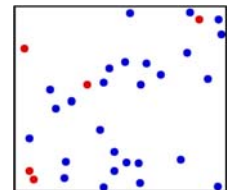


Effet gravitationnel de l'expérimentateur..

$$M = 80 \text{ kg}$$

$$d = 1 \text{ m}$$

$$G \sim 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

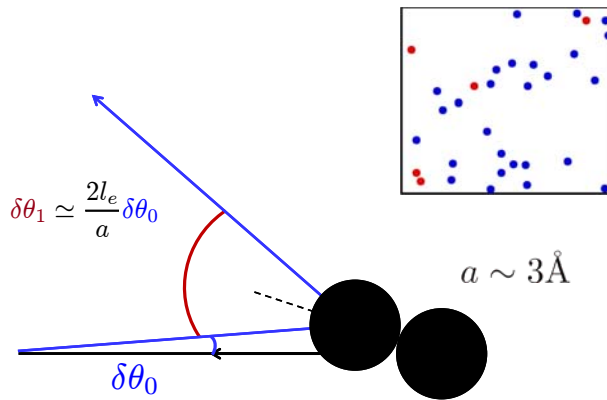


$$\Delta \sim \frac{1}{2} \underbrace{\frac{GM}{d^2}}_{\text{différence d'accélération entre deux atomes distants de } l_e} \frac{l_e}{d} \tau_e^2$$

$$\delta\theta_0 = \frac{\Delta}{l_e} \sim 10^{-28} \text{ rad}$$

différence d'accélération entre deux atomes distants de l_e

16



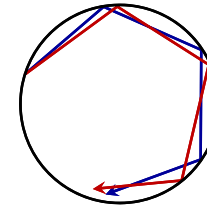
$$\delta\theta_n \simeq \left(\frac{2l_e}{a}\right)^n \delta\theta_0$$

$$\frac{l_e}{a} \simeq \frac{300\text{nm}}{3\text{\AA}} = 1000 \quad \rightarrow \text{Perte de la direction initiale après } \sim 9 \text{ collisions}$$

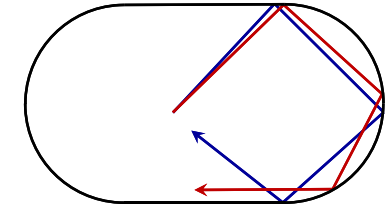
L'erreur croît exponentiellement avec le temps

17

Même des systèmes très simples sont imprédictibles



Billard régulier



Billard « chaotique »
La moindre erreur sur la condition initiale croît exponentiellement avec le temps

→ description statistique



Remplacer la résolution des équations du mouvement par une approche statistique :

Les différents résultats pour un dé sont équiprobables

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = p_6 = \frac{1}{6}$$

18

Poser les bonnes questions...

- 1) Quelle information extraire ? Que ferait-on de ces 10^{23} nombres ?
- 2) Indétermination quantique

En fait, les propriétés intéressantes sont statistiques.

On va se poser des questions probabilistes et s'intéresser à des quantités macroscopiques.

Exemple: la pression dans un gaz est une propriété statistique qui ne nécessite pas la connaissance de la position et de l'impulsion des particules constitutives.

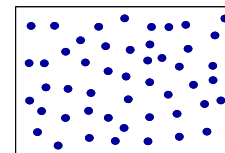
Pour un grand système, nous verrons que les fluctuations relatives des propriétés physiques sont faibles, d'ordre $1/\sqrt{N}$

« La complexité engendre la simplicité »

19

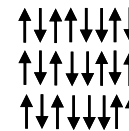
Définitions

Un **microétat** (ou **état microscopique** ou **configuration**) décrit la configuration microscopique d'un système.



Exemples :

La donnée de la position et de la vitesse de tous les atomes dans un gaz



La configuration de tous les moments magnétiques dans un solide

Un **macroétat** (ou **état macroscopique**) est la donnée des paramètres macroscopiques qui le caractérisent.

Exemples : la pression, l'aimantation

20

Définitions

Un **microétat** (ou **état microscopique** ou **configuration**) décrit la configuration microscopique d'un système.

Exemple : Un résultat du lancer de $N (=11)$ dés



Un **macroétat** (ou **état macroscopique**) est la donnée des paramètres macroscopiques qui le caractérisent.

Exemple : la somme $S = 39$

À un **macroétat** donné est associé un nombre exponentiellement grand de **microétats**.

25 090 131

Définitions

À un **macroétat** donné est associé un nombre exponentiellement grand de **microétats**.

Exemples:

À une pression donnée, correspondent un grand nombre de positions et vitesses des atomes constituant d'un gaz.

Le nombre de façons d'avoir un état macroscopique d'aimantation nulle $M=0$ avec N spins $\frac{1}{2}$ augmente exponentiellement avec N .

$M=0 \rightarrow N/2$ spins vers le haut, $N/2$ vers le bas

$$\left(\frac{N}{\frac{N}{2}} \right) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \propto e^N$$

Formule de Stirling : $\ln n! \simeq n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n} + \dots$

Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

Un système à l'**équilibre** est un système dont les paramètres macroscopiques (température, pression, etc) sont indépendants du temps.

Notion relative : un système est à l'équilibre sur une certaine échelle de temps, par rapport à un temps caractéristique.

...when all the fast things have happened but the slow things have not (R. Feynman)

$$\tau_{\text{micro}} \ll t \ll \tau_{\text{macro}}$$

Temps caractéristique des processus microscopiques

10^{-9} s



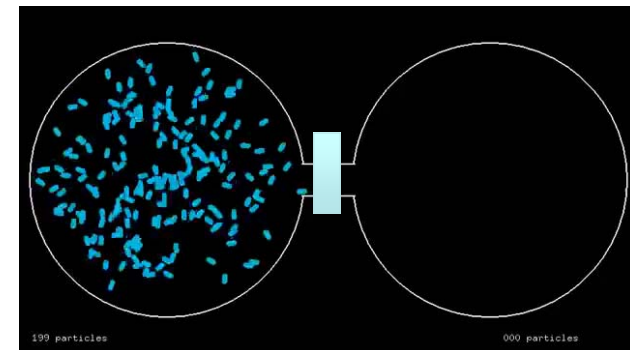
Temps long (macroscopique)

1 h

Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

$N = 200$ particules

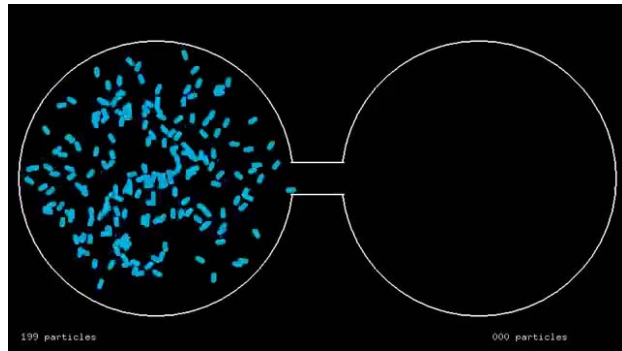
Cet état d'équilibre (200,0)...



Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

N = 200 particules

Cet état d'équilibre (200,0)...



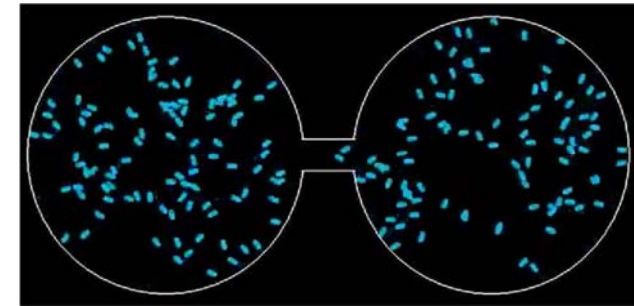
n'est plus un état d'équilibre.

→ temps caractéristique de mise à l'équilibre $\tau_{\text{macro}} \gg \tau_{\text{micro}}$

Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

N = 200 particules

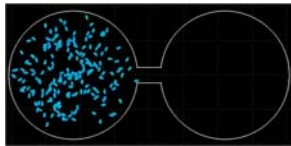
Nouvel état d'équilibre (100,100)



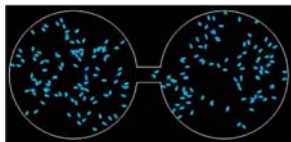
26

Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

Le macroétat (100,100) est le nouvel état d'équilibre car c'est celui qui correspond au maximum de microétats.



Une seule façon de placer les N particules à gauche



$$\binom{N}{\frac{N}{2}} \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \propto e^N$$

façons de placer N/2 particules à gauche et N/2 à droite

Le macroétat « toutes les particules à gauche » est extrêmement moins probable que le macroétat « autant de particules des deux côtés ».

La probabilité que toutes les particules reviennent du même côté est exponentiellement faible

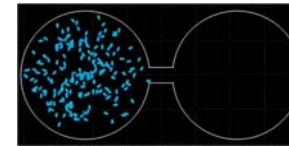
Réversibilité microscopique (Newton)

Irréversibilité macroscopique

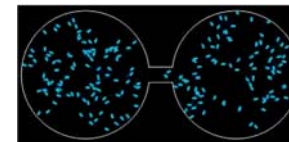
27

Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

Le macroétat d'équilibre est le macroétat le plus probable.



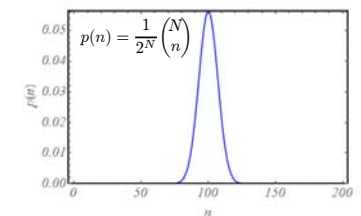
Une seule façon de placer les N particules à gauche



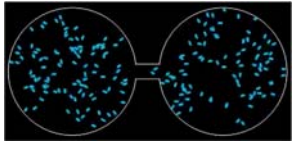
$$\binom{N}{\frac{N}{2}} \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \propto e^N$$

façons de placer N/2 particules à gauche et N/2 à droite

- **Irréversibilité macroscopique** : la probabilité que toutes les particules reviennent dans le réservoir de gauche est d'ordre e^{-N} .
- \exists des **fluctuations** autour de l'état d'équilibre

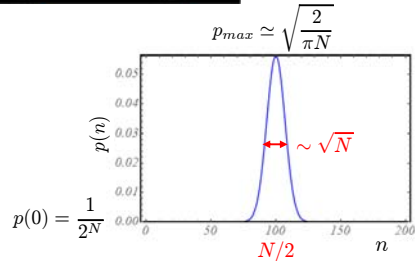


Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique



Probabilité d'avoir n particules d'un côté

$$p(n) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{n} \quad \sum_{n=0}^N p(n) = 1$$



Pour N grand, comportement gaussien autour du maximum :

$$p(\delta n) \simeq p_{max} e^{-\frac{2\delta n^2}{N}}$$

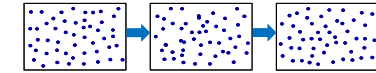
- **Irréversibilité macroscopique** : la probabilité que toutes les particules reviennent dans le réservoir de gauche est d'ordre e^{-N} .
- ∃ des **fluctuations** autour de l'état d'équilibre, fluctuations relatives d'ordre $1/\sqrt{N}$

Formule de Stirling : $\ln n! \simeq n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n} + \dots$

Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

Un système à l'**équilibre** est un système dont les paramètres macroscopiques (température, pression, etc) sont indépendants du temps.

Mais évolution entre microétats



Hypothèse : au cours du temps le système explore tous les microétats accessibles: Si le temps de mesure est suffisamment long, la mesure d'une observable O correspond à la **moyenne temporelle** sur les microétats explorés :

$$\bar{O} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T O(t) dt$$

Hypothèse : la valeur moyenne temporelle est égale à la **moyenne statistique** calculée sur un ensemble de configurations :

$$\langle O \rangle = \sum_m p_m O_m \quad \{p_m\} ?$$

moyenne temporelle = moyenne d'ensemble

« Hypothèse ergodique »

30

Une notion importante, l'équilibre statistique ou équilibre thermodynamique

Un système à l'**équilibre** est un système dont les paramètres macroscopiques (température, pression, etc) sont indépendants du temps.

POSTULAT 0 de la physique statistique :

- 1) À l'équilibre, il existe une loi de probabilité $\{p_m\}$ pour les microétats.
- 2) De cette loi de probabilité, on déduira les valeurs moyennes des observables thermodynamiques

$$\langle O \rangle = \sum_m p_m O_m$$

La probabilité est normalisée : $\sum_m p_m = 1$

31

Loi de probabilité et calcul de quantités physiques

Un microétat m peut être un **état quantique** . $|\psi_m\rangle$

Exemple : spins $\frac{1}{2}$ $|\psi_m\rangle = |\sigma_1^{(m)}, \sigma_2^{(m)}, \dots, \sigma_N^{(m)}\rangle$



Un microétat

O_m désigne la valeur d'une observable dans l'état m
(aimantation totale par exemple)

$$O_m = \langle \psi_m | \hat{O} | \psi_m \rangle = \sum_{i=1}^N \sigma_i^{(m)} \quad \sigma_i = \pm 1$$

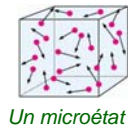
Étant donnée la loi de probabilité $\{p_m\}$ associée à ces microétats, on obtient

$$\langle O \rangle = \sum_m p_m O_m = \sum_m p_m \langle \psi_m | \hat{O} | \psi_m \rangle$$

En général le spectre des microétats possibles est discret, mais s'il y a beaucoup de microétats, on remplacera la somme par une intégrale.

Loi de probabilité et calcul de quantités physiques

Un microétat m peut être un **état classique**, comme la donnée des positions et des impulsions des particules d'un gaz. Dans ce cas le spectre des microétats est continu.



Un microétat

$$m = \{q_i, p_i\}, i = 1, 3N$$

$3N$ composantes de position q_i

$3N$ composantes d'impulsion p_i

Un microétat m = un point dans un espace à $6N$ dimensions

« Espace des phases »

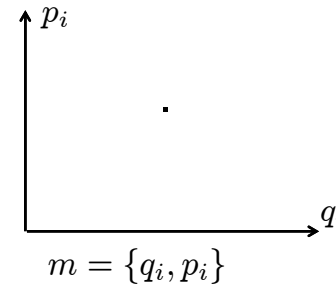
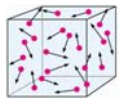
Exemple : $O_m = \text{énergie totale} = \mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\{q_i\})$

On n'a plus à faire une somme **discrète** $\langle O \rangle = \sum_m p_m O_m$

mais une somme **continue**...

33

Un microétat m = un « point » dans un espace à $6N$ dimensions



Un sérieux problème de la physique classique

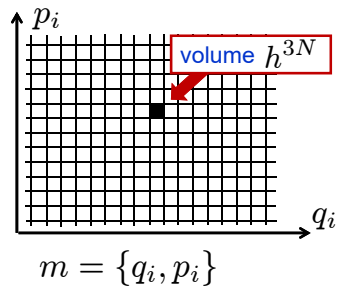
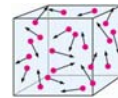
Solution : discrétiser l'espace de phase

Mécanique quantique $\Delta q_i \Delta p_i \simeq h$

Un microétat occupe un volume h^{3N}

34

Un microétat m = un « point » dans un espace à $6N$ dimensions



Un sérieux problème de la physique classique

Solution : discrétiser l'espace de phase

Mécanique quantique $\Delta q_i \Delta p_i \simeq h$

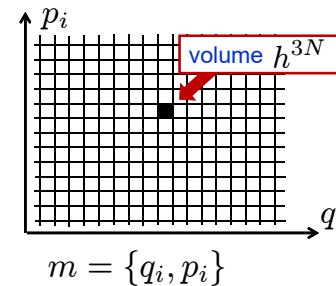
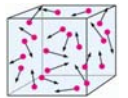
Un microétat occupe un volume h^{3N}

« cellule de Planck »

$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i \dots$$

35

Un microétat m = un « point » dans un espace à $6N$ dimensions



Un sérieux problème de la physique classique

Solution : discrétiser l'espace de phase

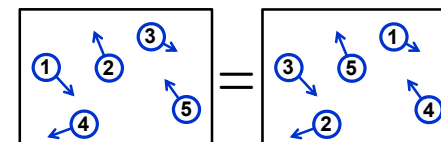
Mécanique quantique $\Delta q_i \Delta p_i \simeq h$

Un microétat occupe un volume h^{3N}

« cellule de Planck »

$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i \dots$$

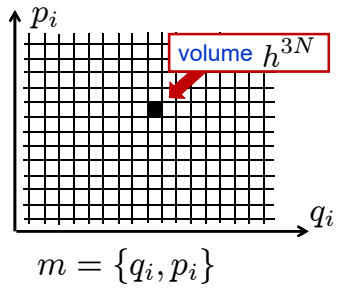
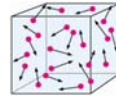
N particules indiscernables \rightarrow il ne faut pas compter les états plusieurs fois



$N!$ configurations identiques

36

Un microétat m = un « point » dans un espace à $6N$ dimensions



Un sérieux problème de la physique classique

Solution : discrétiser l'espace de phase

Mécanique quantique $\Delta q_i \Delta p_i \simeq h$

Un microétat occupe un volume h^{3N}

« cellule de Planck »

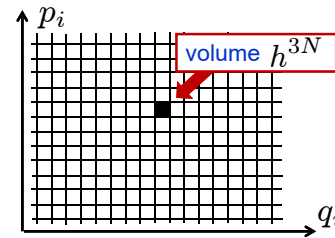
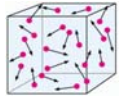
$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i \dots$$

N particules indiscernables \rightarrow il ne faut pas compter les états plusieurs fois

$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i \dots$$

37

Un microétat m = un « point » dans un espace à $6N$ dimensions



Un sérieux problème de la physique classique

Solution : discrétiser l'espace de phase

Mécanique quantique $\Delta q_i \Delta p_i \simeq h$

Un microétat occupe un volume h^{3N}

$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i \dots$$

$$p_m \rightarrow p(\{q_i, p_i\})$$

$$\langle O \rangle = \sum_m p_m O_m \rightarrow \int \prod_i dq_i dp_i \frac{p(\{q_i, p_i\})}{N! h^{3N}} O(\{q_i, p_i\}) \dots$$

38

Identifier les configurations microscopiques m

Leur attribuer une probabilité p_m

39

POSTULAT fondamental de la physique statistique :

Pour un système isolé à l'équilibre,
tous les microétats accessibles sont équiprobables

- * Un système isolé n'échange ni énergie, ni particules avec l'extérieur.
- * Un système à l'équilibre est un système dont les paramètres macroscopiques (température, pression, etc) sont indépendants du temps.
- * Un microétat est accessible s'il est compatible avec les paramètres macroscopiques

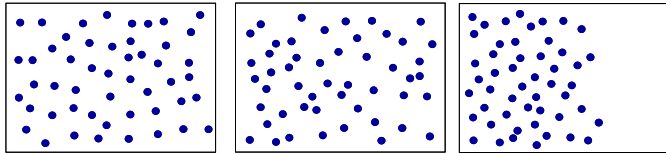
Ce postulat traduit notre méconnaissance du système

40

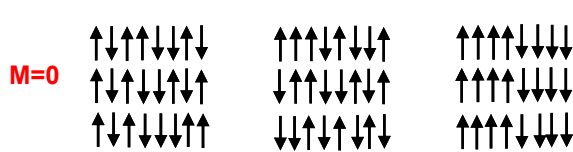
Hypothèse : tous ces microétats ont équiprobables



tirages d'un jeu de dés



N particules dans une boîte



N moments magnétiques dans un aimant

Système isolé (ensemble microcanonique)

L'énergie E est fixée (à δE près)

(Le nombre de particules est aussi fixé)

Principe d'incertitude maximal :

on suppose que, à l'équilibre, la probabilité est uniforme

$$p_m = Cte \quad \text{si } E < E_m < E + \delta E$$

$$= 0 \quad \text{sinon}$$

Dans cette tranche d'énergie, il y a $W_{\delta E}(E)$ microétats accessibles

Normalisation de la probabilité

$$\sum_m p_m = 1 \quad \rightarrow \quad p_m = \frac{1}{W_{\delta E}(E)}$$

Comment quantifier notre méconnaissance du système ?

L'entropie statistique

$W(E)$ configurations équiprobables

Vienne



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

$$S = k_B \log W$$

constante de Boltzmann
introduite par Planck en 1900

$$k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad 20 \text{ mai } 2019$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad \begin{array}{l} \text{Constante des gaz parfaits} \\ \text{Nombre d'Avogadro} \end{array}$$

Entropie statistique (Boltzmann) \leftrightarrow Entropie classique (Clausius)
??

Lien avec la thermodynamique classique ?

$$S(E) = k_B \ln W_{\delta E}(E)$$

L'entropie statistique

$W(E)$ configurations équiprobables

Vienne



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

$$S = k_B \log W$$

On verra que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

Amphi 2

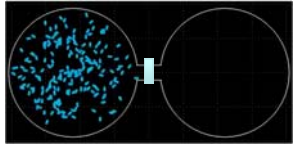
définit la température habituelle !!!

Lien intuitif avec le second principe :

Plus il y a de configurations microscopiques compatibles avec un état macroscopique donné, plus il est probable d'observer cet état.

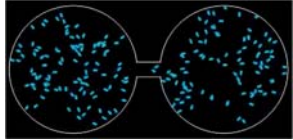
La dynamique fait évoluer le système d'un macroétat moins probable vers un macroétat plus probable \rightarrow augmentation de l'entropie

Évolution vers l'équilibre



Les N particules sont à gauche

$$W_i \quad S_i = k_B \ln W_i$$



Chaque particule peut être aussi bien à gauche qu'à droite

$$W_f = W_i \times 2^N \quad S_f = S_i + Nk_B \ln 2$$

Lien intuitif avec le second principe :

Plus il y a de configurations microscopiques compatibles avec un état macroscopique donné, plus il est probable d'observer cet état.

La dynamique fait évoluer le système d'un macroétat moins probable vers un macroétat plus probable → augmentation de l'entropie

L'entropie statistique

L'entropie statistique ainsi définie compte le nombre de configurations microscopiques et donc notre méconnaissance du système

Si W états équiprobables $p_m = \frac{1}{W} \implies S = k_B \ln W$

Et si on en sait un peu plus ? Si les états ne sont pas équiprobables ?

Quelle est l'entropie associée à une loi de probabilité $\{p_m\}$ quelconque ?

$$\{p_m\} \implies S(\{p_m\}) = ?$$

Entropie = mesure du manque d'information

46

L'entropie statistique

Q : Plus généralement, pour une distribution de probabilité quelconque, peut-on associer une entropie statistique ?

R : oui, de façon plus générale, on a

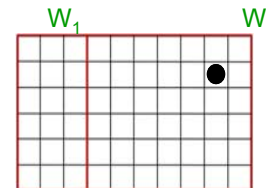
$$S(\{p_m\}) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

$$S = -k \langle \ln p \rangle$$

si $p_m = \frac{1}{W}$ on retrouve $S = k \ln W$

Exemple simple : système dans W microétats possibles,

W_1 "gauche"
 W_2 "droite"



Probabilité p_1 d'être dans un microétat "gauche" $p_1 = \frac{W_1}{W}$
Probabilité p_2 d'être dans un microétat "droite" $p_2 = \frac{W_2}{W}$

Un microétat est représenté par une bille

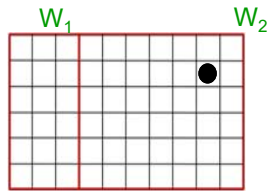
$$S_{totale} = k \ln W$$

Quelle est l'entropie $S(p_1, p_2)$ associée aux probabilités (p_1, p_2) ?

L'entropie traduit notre méconnaissance du système

Entropie = mesure du manque d'information

Exemple simple : système dans W microétats possibles,



W_1 "gauche" $p_1 = \frac{W_1}{W}$
 W_2 "droite" $p_2 = \frac{W_2}{W}$

Quelle est l'entropie $S(p_1, p_2)$ associée aux probabilités (p_1, p_2) ?

$$S_{totale} = k \ln W = p_1 k \ln W_1 + p_2 k \ln W_2 + S(p_1, p_2)$$

↓
Incertitude sur la position de la bille

↓ ↓ ↓
incertitude sur la position de la bille sachant qu'elle est à gauche (droite)

⇒ incertitude sur la boîte dans laquelle se trouve la bille

$$\Rightarrow S(p_1, p_2) = -k(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2)$$

49

C. Shannon (1948)

Quelques propriétés de l'entropie statistique

$$S(\{p_m\}) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

- * $S \geq 0$
- * Phénomène certain : $p_1 = 1, p_{m \neq 1} = 0 \rightarrow S = 0$
- * Micro-états équiprobables $p_m = \frac{1}{W} \rightarrow S = k \ln W$
- * L'entropie est maximale pour cette distribution (on ne connaît rien sur le système)

L'entropie traduit notre méconnaissance du système

Entropie = mesure du manque d'information

C. Shannon, *A Mathematical Theory of Communication* (1948)

50

Résumé

Entropie associée une à une distribution de probabilité $\{p_m\}$ des microétats

$$S(\{p_m\}) = -k_B \sum_m p_m \ln p_m$$

Si la distribution des microétats est uniforme $p_m = \frac{1}{W}$ (système isolé)

(cette distribution uniforme s'appelle aussi distribution microcanonique), l'entropie devient

$$S = k_B \ln W$$

En général, (système non isolé)
comment choisir la distribution de probabilité $\{p_m\}$?

51

Comment choisir la distribution de probabilité $\{p_m\}$?

Elle traduit notre méconnaissance du problème → maximise l'entropie

$$S(\{p_m\}) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

1) Si on ne sait rien $p_m = Cte$

2) Si on sait quelque chose, $\{p_m\}$ est la distribution qui maximise l'entropie compte tenu de ces informations (contraintes) supplémentaires.

$$C_i(\{p_m\}) = 0$$

Maximisation de l'entropie avec contrainte

→ méthode des multiplicateurs de Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial p_n} \left(S(\{p_m\}) - \sum_{i=1}^c \lambda_i C_i(\{p_m\}) \right) = 0 \rightarrow p_n^*$$

c contraintes

cf. poly p. 33-35

Un exemple simple... mais illustratif pour la suite

Jets d'un dé

$$O_m = m \quad \langle O \rangle = \sum_m p_m O_m$$



Si on ne sait rien, la distribution qui maximise l'entropie est

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = p_6 = \frac{1}{6} \quad \text{et} \quad \langle m \rangle = \sum p_m m = 3,5$$

Or, un grand nombre de mesures sur un dé donne $\langle m \rangle = 2$

C'est donc que le dé est pipé et les probabilités ne sont donc pas équiprobables.

Q : Peut-on calculer les p_m compatibles avec cette contrainte ? $\langle m \rangle = 2$

R : Maximisation sous contrainte \rightarrow Méthode des multiplicateurs de Lagrange

cf. poly p. 33-35

Un exemple simple... mais illustratif pour la suite

Jets d'un dé



Il faut maximiser

$$S = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

avec les deux contraintes

$$C_0 = \sum_m p_m = 1 \quad (\text{normalisation})$$

$$C_1 = \sum_m m p_m = 2 \quad (\text{information expérimentale})$$

$$\frac{\partial}{\partial p_n} (S/k - \lambda C_0 - \beta C_1) = 0$$

$$\rightarrow -\ln p_n - 1 - \lambda - \beta n = 0 \quad \rightarrow \quad p_n^* = \frac{1}{Z} e^{-\beta n}$$

On trouve Z et β en réinjectant dans les deux contraintes

Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Un exemple simple... mais illustratif pour la suite

Jets d'un dé

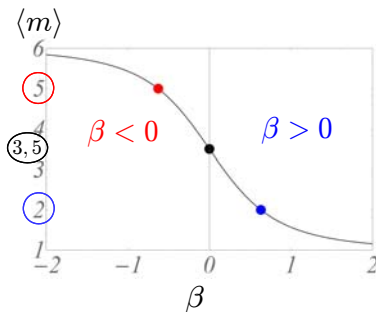
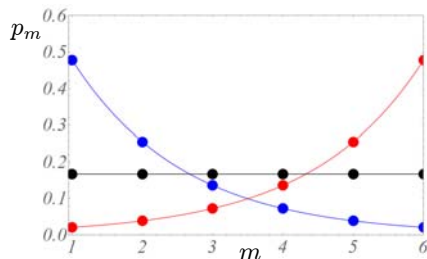
$\langle m \rangle$ est fixé $\rightarrow \beta$



dé normal $p_m = 1/6$, $\langle m \rangle = 3,5$, $\beta = 0$

dé pipé $\langle m \rangle = 2 \rightarrow \beta > 0$

dé pipé $\langle m \rangle = 5 \rightarrow \beta < 0$



$$p_m = \frac{1}{Z} e^{-\beta m}$$

Méthode des multiplicateurs de Lagrange

L'entropie statistique est extensive

$$E/N \ll \delta E \ll E$$

$$S(E) = k_B \ln W_{\delta E}(E)$$

compte le nombre d'états dans la tranche d'énergie $[E, E + \delta E]$

Ce nombre augmente exponentiellement avec le nombre de particules

$$W_{\delta E}(E) \propto N \frac{\delta E}{E} \left(\frac{E}{N \epsilon_0} \right)^N \rightarrow \text{énergie caractéristique du problème}$$

cf. poly p. 23-24

$$\frac{S}{k_B} \sim N \ln \frac{E}{N \epsilon_0} + \ln \frac{\delta E}{E/N} \rightarrow \text{distance entre niveaux d'énergie (microscopique)}$$

\rightarrow L'entropie statistique est extensive et indépendante de δE

(tant que $E/N \ll \delta E \ll E$)

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

Résumé

* Un système à l'équilibre est un système dont les paramètres macroscopiques (température, pression, etc) sont indépendants du temps.

Pour un système isolé à l'équilibre, tous les micro-états accessibles sont équiprobables

$$S(E) = k_B \ln W(E) \quad \text{« microcanonique »}$$

(Plus généralement, entropie associée à une distribution $\{p_m\}$)

$$S(\{p_m\}) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

La suite : dériver des équations d'état entre quantités macroscopiques

Par exemple $E(T) \rightarrow$ qu'est ce que la température ?

57

Ce qui est important, c'est la façon dont notre méconnaissance du système dépend de paramètres extérieurs

système isolé

L'énergie, nombre de particules et volume sont fixés

E, V, N

W microétats équiprobables $W(E, V, N)$

Si cette fonction est connue, on en déduit les quantités macroscopiques

$$S(E, V, N) = k \ln W(E, V, N) \quad (\text{pour le gaz parfait, cf. poly p. 78-79})$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) dN$$

$\frac{1}{T}$	$\frac{P}{T}$	$-\frac{\mu}{T}$
température	pression	potentiel chimique

On a donc besoin de la fonction $W(E, V, N)$

58

Plan du cours

1. Introduction, l'entropie
2. Le contact thermique, l'ensemble canonique
3. Ensembles statistiques, retrouver la thermo classique
4. Le gaz parfait, l'ensemble grand canonique
5. Les gaz parfaits quantiques
6. Fermions et bosons à basse température
7. Introduction aux propriétés électroniques des solides
8. Thermodynamique du rayonnement
9. Interactions et transitions de phase
10. Lois d'échelle et universalité

59