

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

TD n°3: Entropie statistique.

L'objectif central de la thermodynamique est de déterminer les états d'équilibre d'un système macroscopique en fonction des contraintes auxquelles il est soumis.

On postule qu'il existe une grandeur additive – l'entropie (notée S) – qui, pour un système isolé, (i) augmente lorsqu'on fait subir au système une transformation irréversible, mais (ii) est invariante lorsque cette transformation laisse le système à l'équilibre (transformation réversible).

- Montrer, en prenant l'exemple d'un gaz, que S est extensive, i.e. que $S(2N, 2V) = 2S(N, V)$, où N est le nombre de particules du gaz et V son volume.

Les développements de la physique statistique ont permis de donner un sens (statistique) à l'entropie, et d'établir ainsi les fondements microscopiques de la thermodynamique.



Ludwig Boltzmann

- né le 20 février 1844 à Vienne, Autriche
- mort le 5 octobre 1906 à Duino (à côté de Trieste), Autriche (aujourd'hui en Italie)

1. Entropie statistique ou microcanonique (gaz sur réseau)

En essayant de donner un sens microscopique à l'entropie thermodynamique, Boltzmann a proposé de prendre $S(E) = k_B \ln \Omega$, où Ω est le nombre de microétats accessibles d'énergie E fixée.

- On considère N particules qui se répartissent au hasard dans P cases ($P \gg N$). Calculer leur entropie $S(N, P)$

- si elles sont discernables
- si elles sont indiscernables

Commentaires?

- On dispose maintenant de N_1 particules indiscernables de type 1 et N_2 particules indiscernables de type 2. Calculer l'entropie $S(N_1, N_2, P)$. Rappel: $P \gg N_1 + N_2 = N$
- Vérifier que lorsque l'on met les deux réservoirs d'un même gaz à la même pression en contact, l'entropie ne varie pas. Calculer la variation d'entropie quand il s'agit de deux gaz différents et initialement à la même pression.

2. Entropie canonique (gaz parfait)

Pour un système en contact avec un thermostat à la température T , on définit la fonction de partition $Z = \sum_{\ell} e^{-\frac{E_{\ell}}{k_B T}}$, où l'indice ℓ parcourt les différents états du système.

L'entropie (canonique) du système thermostaté est alors définie pour satisfaire la relation $F = U - TS$, où $U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ et $F = -k_B T \ln Z$.

- Calculer la fonction de partition d'un gaz parfait (classique) dans une boîte de volume V en introduisant la longueur thermique $\lambda_{th} = \hbar / \sqrt{2\pi m k_B T}$.
- En déduire F , U , P et S .
- Comparer les expressions de l'entropie microcanonique et canonique à la limite où $N \rightarrow \infty$ avec N/V constant.

Remarque: Ce résultat illustre l'équivalence des ensembles statistiques à la 'limite thermodynamique'. On parlera donc de l'entropie, de l'énergie, etc...
